



Titre: Étude ad initio des propriétés électroniques et optiques d'un système donneur-accepteur organique utilisé dans les cellules photovoltaïques
Title:

Auteur: Arnaud Maillard
Author:

Date: 2012

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Maillard, A. (2012). Étude ad initio des propriétés électroniques et optiques d'un système donneur-accepteur organique utilisé dans les cellules photovoltaïques
Citation: [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/920/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/920/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Alain Rochefort
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE AB INITIO DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES
D'UN SYSTÈME DONNEUR-ACCEPTEUR ORGANIQUE UTILISÉ DANS
LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

ARNAUD MAILLARD
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ
DOCTOR
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2012

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉTUDE AB INITIO DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES ET OPTIQUES
D'UN SYSTÈME DONNEUR-ACCEPTEUR ORGANIQUE UTILISÉ DANS
LES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES

présentée par : MAILLARD Arnaud
en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Mme. SANTATO Clara, Ph.D., présidente
M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., membre et directeur de recherche
M. CÔTÉ Michel, Ph.D., membre
M. KAHN Antoine, Ph.D., membre

*À Caroline,
ma douce et tendre moitié*

Remerciements

J'aimerais premièrement remercier mon directeur de recherche, le Professeur Alain Rochefort, pour ses conseils et son soutien, qui m'ont permis de réaliser ce projet de recherche. Également, je remercie mes collègues du groupe Nanostructures, Stéphane Bedwani, Louis-Philippe Simoneau et Chloé Archambault pour leur précieuse aide. Merci aussi à Jérémie Villeneuve pour ses travaux effectués lors de ses stages d'été. J'aimerais remercier Calcul Québec et le Réseau québécois de calcul de haute performance (RQCHP) pour leurs infrastructures de calculs et pour le soutien technique de leurs administrateurs. Je remercie également Konstantinos Piyakis pour son aide informatique. Finalement, je remercie le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) ainsi que le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour leur soutien financier.

Résumé

La demande croissante en énergie, soutenue par l'industrialisation des pays en développement et par la croissance démographique, ainsi que la sensibilisation de la population au développement durable ont encouragé la recherche de nouvelles sources d'énergie propre et renouvelable. Dans ce contexte, l'exploitation de l'énergie solaire à l'aide de cellules photovoltaïques pour produire de l'électricité est particulièrement intéressante, puisque cette source d'énergie est très peu employée par rapport à son plein potentiel. La production d'électricité à grande échelle à l'aide de la génération actuelle de cellules photovoltaïques, soit les cellules à base de silicium, est toutefois freinée par le coût de fabrication des dispositifs. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, qui comprend les cellules photovoltaïques organiques à base de polymère, est donc en cours de développement afin de réduire radicalement les coûts de fabrication. L'usage de polymères semiconducteurs π -conjugués dans ces dispositifs ouvre la voie à l'utilisation des procédés de fabrication rapide de grandes surfaces et à faibles coûts qui sont associés aux polymères. Cependant, l'efficacité de conversion d'énergie ainsi que la durée de vie des cellules photovoltaïques organiques sont présentement trop faibles pour que ces dispositifs soient rentables. Une compréhension accrue du processus photovoltaïque organique est donc nécessaire afin d'améliorer, dans un premier temps, l'efficacité de conversion d'énergie des dispositifs.

Le fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques est basé sur le transfert de charges entre un polymère donneur d'électrons et une molécule accepteur d'électrons qui permet la dissociation des excitons photogénérés. De plus, l'usage d'une région active formée d'une hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur assure la dissociation de la majorité des excitons. De nombreuses études expérimentales ont démontré que l'efficacité de conversion d'énergie de ces dispositifs, qui est proportionnelle au produit du courant en court-circuit I_{sc} et du potentiel en circuit ouvert V_{oc} , est fortement régie par la microstructure des hétérojonctions volumiques, c'est-à-dire par l'ordre local des deux phases et par l'organisation des interfaces donneur-accepteur. Malgré que ces études aient permis d'améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques, les liens rattachant les propriétés électroniques et optiques aux propriétés microstructurales des hétérojonctions volumiques ne sont pas encore bien établis, ce qui rend difficile l'ingénierie des cellules photovoltaïques organiques.

L'objectif du projet de recherche est d'étudier théoriquement les propriétés électroniques et optiques de systèmes donneur-accepteur organiques formés de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rrP3HT) et de C_{60} , deux matériaux archétypes utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques. Cette étude théorique, en régissant directement la microstructure et les interfaces donneur-accepteur des systèmes, permet d'explorer directement l'influence de ces paramètres sur les niveaux électroniques et les transitions optiques des hétérojonctions volumiques organiques. Les propriétés

géométriques et électroniques des différents systèmes dans leur état fondamental sont étudiées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), alors que leurs propriétés optiques sont obtenues grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT). Le logiciel SIESTA est employé afin d'étudier les systèmes périodiques représentant les matériaux cristallins parfaits. Ces calculs DFT sont effectués selon l'approximation de la densité locale et font appel à une base de fonctions atomiques ainsi qu'à des pseudopotentiels construits selon la méthode de Trouillier et Martins. Le logiciel NWChem est également utilisé pour étudier les systèmes moléculaires qui représentent les matériaux réels dans lesquels les chaînes de polymère possèdent des longueurs de conjugaison finies. Les calculs DFT exécutés avec ce logiciel emploient une base gaussienne 6-31G* ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation hybride B3LYP à laquelle la correction à longue portée développée par Casida et Salahub est apportée. Finalement, les calculs TDDFT sont effectués en réponse linéaire selon l'approximation adiabatique.

La première étape du projet est d'étudier les propriétés géométriques, électroniques et optiques du rrP3HT cristallin afin d'établir des propriétés de références pouvant être comparées aux propriétés des hétérojonctions volumiques organiques. Cette étape est requise, puisque les différentes propriétés du rrP3HT cristallin ne font pas encore consensus. Tout d'abord, la géométrie du rrP3HT est optimisée et la configuration cristalline d'équilibre, stabilisant les chaînes isolées de rrP3HT de 875 meV/monomère, est obtenue. Cette configuration est formée de deux chaînes de rrP3HT non équivalentes par cellule de base orthorhombique dans la direction de l'empilement π avec une distance perpendiculaire interchaîne de 3,4 Å. La distribution uniforme des chaînes latérales d'alkyles minimise la répulsion stérique, ce qui stabilise cette configuration. De plus, l'inclinaison des chaînes principales du rrP3HT et des chaînes latérales d'alkyles confère une conformation zigzag au système qui peut alors s'accommoder aux dimensions de la cellule de base sans nécessiter une interdigitation des chaînes latérales. Par la suite, la structure de bandes du rrP3HT cristallin à l'équilibre est calculée. Cette structure de bandes, possédant de nombreuses dégénérescences aux limites de la zone de Brillouin en raison des éléments de symétrie présents dans la cellule de base, exhibe une importante dispersion des bandes HOMO et LUMO dans la direction des chaînes principales du rrP3HT et dans la direction de l'empilement π . Cette dispersion mène au transport ambipolaire bi-dimensionnel des porteurs de charge observé dans certains transistors organiques à effet de champ. De plus, l'augmentation de l'ordre dans les systèmes favorise le couplage interchaîne π - π , ce qui cause une augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans les deux directions du transport. Cette augmentation de la dispersion induite par le passage d'un système désordonné de rrP3HT à un système ordonné engendre une diminution de la largeur de la bande interdite de 0,83 eV dans les systèmes périodiques et de 0,63 eV dans les systèmes moléculaires. Le degré d'ordre dans les systèmes de rrP3HT influence également les transitions électroniques. Dans les systèmes désordonnés, la plus basse transition électronique observable a lieu entre les états électroniques HOMO et LUMO, alors que dans les systèmes ordonnés, cette transition électronique implique

l'état LUMO et le premier état électronique sous l'état HOMO ayant la même symétrie que l'état LUMO. Cette permutation d'état réduit à 0,23 eV la variation de l'énergie de la première transition électronique induite lors du passage d'un système désordonné à un système ordonné, ce qui se compare favorablement au déplacement vers le rouge des pics d'absorption mesuré expérimentalement. Finalement, il est observé qu'une réduction de 0,05 Å de la distance interchaîne d'équilibre dans la direction de l'empilement π , induite par une pression de 2,3 kbar, entraîne une augmentation d'environ 6,5 % de la dispersion des bandes HOMO et LUMO. La pression réduit donc la largeur de la bande interdite, ce qui est observé expérimentalement dans certaines couches minces de cristaux liquides organiques, sans toutefois moduler l'énergie de la première transition électronique observable. Bref, l'utilisation de contraintes géométriques dans les systèmes ordonnés de rrP3HT permet de contrôler les propriétés électroniques associées au transport des porteurs de charge, sans affecter la bande interdite optique de ces systèmes.

La seconde étape du projet est d'étudier les propriétés géométriques, électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques organiques formées de rrP3HT et de C₆₀ ainsi que de caractériser l'influence de la microstructure sur ces propriétés. Tout d'abord, la configuration d'équilibre des interfaces rrP3HT-C₆₀ place les C₆₀ à 6,35 Å des chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π pour des hétérojonctions volumiques ayant un ratio massique entre les deux phases proches du ratio 1:1 employé expérimentalement. De plus, la configuration la plus stable est obtenue lorsque les pentagones des C₆₀ font face à un lien unissant deux monomères des chaînes de rrP3HT, mais les C₆₀ sont presque libres de se déplacer le long des chaînes de rrP3HT ainsi que de changer d'orientation. La structure de bandes ainsi que les fonctions d'ondes des hétérojonctions volumiques représentant des systèmes désordonnés illustrent clairement que les états électroniques du rrP3HT et ceux du C₆₀ demeurent fortement localisés sur leur phase respective. La différence d'énergie entre les états HOMO et LUMO, deux états qui proviennent respectivement des chaînes de rrP3HT et de l'état LUMO triplement dégénéré t_{1u} des C₆₀, définit la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques qui est directement proportionnelle au V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques. De plus, l'alignement des niveaux électroniques entre les deux phases est régi par le moment dipolaire interfacial orienté dans la direction de l'empilement π allant des molécules de C₆₀ vers les chaînes de rrP3HT. Le moment dipolaire doit être principalement causé par la discontinuité quadripolaire à l'interface rrP3HT-C₆₀, puisque l'analyse de la charge de Mulliken montre que le transfert de charge entre les deux phases semble négligeable. Le moment dipolaire interfacial, évalué à 2,64 D par cellule de base dans les systèmes périodiques induit une barrière de potentiel de 0,40 eV qui décale les niveaux électroniques de la phase du rrP3HT vers les plus hautes énergies de liaison par rapport à ceux de la phase du C₆₀. Ce décalage réconcilie la position des niveaux électroniques des phases isolées avec celle des niveaux dans les hétérojonctions volumiques. L'augmentation de l'ordre et de la taille des domaines cristallins de rrP3HT cause un déplacement des niveaux électroniques qui entraîne une décroissance d'environ 0,3 eV de la largeur

de la bande interdite des hétérojonctions, ce qui se traduit par une décroissance du V_{oc} des cellules photovoltaïques qui est reproduite expérimentalement. Par la suite, les résultats obtenus montrent que la présence du moment dipolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} n'influence pas les premières transitions électroniques observables, qui demeurent quasi identiques aux transitions observées dans les systèmes formés uniquement de rrP3HT. En effet, les transitions situées à plus basse énergie, qui impliquent l'état HOMO de la phase du rrP3HT et l'un des trois états LUMO dégénérés de la phase du C_{60} , possèdent des forces d'oscillateur négligeables. L'augmentation de l'ordre cause donc une réduction de la largeur de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques similaire à celle observée dans les systèmes de rrP3HT. Cette situation se transpose expérimentalement par l'augmentation du recouvrement entre le spectre d'absorption des cellules photovoltaïques organiques et le spectre d'émission solaire, ce qui augmente la valeur du I_{sc} des dispositifs. Finalement, la réduction de la distance interfaciale engendre une augmentation du moment dipolaire modulant l'alignement des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport à ceux de la phase du C_{60} , ce qui mène à une hausse marquée du V_{oc} des cellules photovoltaïques. Cependant, cette réduction de la distance interfaciale n'influence pas la largeur de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques, et ce, même si cette réduction est combinée à une diminution de la distance interchaîne.

En résumé, les résultats obtenus dans ce projet de recherche démontrent que l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques est fortement modulée par la microstructure de hétérojonctions volumiques. En effet, la taille des domaines cristallins de rrP3HT doit être optimisée pour maximiser cette efficacité, puisque le V_{oc} et le I_{sc} des dispositifs ont un comportement opposé par rapport l'empilement π des chaînes de rrP3HT. De plus, des méthodes de fabrication imposant des contraintes géométriques aux hétérojonctions volumiques peuvent améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques en augmentant la valeur du V_{oc} des dispositifs sans influencer la valeur du I_{sc} .

Abstract

The search for new sources of clean and renewable energy has recently been encouraged by the growing energy demand caused by the industrialization of developing countries and by population growth. In this context, the generation of electricity through the exploitation of solar energy with photovoltaic cells is particularly interesting, since this energy source is largely unused compared to its full potential. Nevertheless, large scale electricity generation with the current design of photovoltaic cells based on silicon is hindered by the large manufacturing cost of these devices. A new generation of photovoltaic cells, which includes organic photovoltaic cells that use semiconducting polymers, is under intense development in order to significantly reduce the manufacturing costs. The replacement of conventional materials with conjugated polymers in photovoltaic cells opens the possibility of using large scale manufacturing processes to produce large-area devices at low cost. However, the power conversion efficiency and the lifetime of organic photovoltaic cells are currently too low for these devices to be cost effective. A better understanding of the organic photovoltaic process is therefore necessary to improve the power conversion efficiency of these devices.

The operating principle of photovoltaic cells requires the charge transfer between a polymer acting as an electron donor and a molecule acting as an electron acceptor to enable the dissociation of photogenerated excitons into free charge carriers. Furthermore, to ensure that the majority of the photogenerated excitons dissociates, the active region of an organic photovoltaic cell is typically formed by a bulk heterojunction between the donor and the acceptor. Many experimental studies have shown that the power conversion efficiency of these devices, which is proportional to the product of their short-circuit current I_{sc} with their open circuit potential V_{oc} , is strongly governed by the microstructure of the bulk heterojunction defined as the local order of the two phases and the organization of the donor-acceptor interfaces. Even though these studies have helped to increase the efficiency of organic photovoltaic cells, the relations linking the microstructure of the bulk heterojunction to their electronic and optical properties are still to be established.

The objective of the research project is to computationally study the electronic and optical properties of organic bulk heterojunctions composed of regioregular poly(3-hexylthiophene) (rrP3HT) and C_{60} , two materials typically used in organic photovoltaic cells. In this study, the microstructure of the donor-acceptor systems can be directly controlled, which facilitates the systematic study of the influence of this parameter on the electronic and optical properties of the organic bulk heterojunctions. The density functional theory (DFT) is used to study the ground state geometric and electronic properties of multiple bulk heterojunction systems, while the time dependent density functional theory (TDDFT) is used to study the optical properties of these systems. The SIESTA software package is used to study periodic systems representing perfectly crystalline materials.

These DFT computations are performed within the local density approximation by using Troullier and Martins pseudopotentials combined with a basis set composed of atomic functions. The NWChem software package is also used to study molecular systems representing real materials, in other words polymer chains of finite conjugation lengths. The DFT computations performed with this software use a 6-31G* Gaussian basis set and the B3LYP hybrid exchange-correlation functional combined with the Casida and Salahub long-range correction. Finally, the TDDFT computations are achieved at the linear response level within the adiabatic approximation.

The first step of the research project is to study the geometrical, electronic and optical properties of crystalline rrP3HT in order to establish reference properties to support the analyse of the properties of the organic bulk heterojunction. This step is required, since there is no consensus on these properties for crystalline rrP3HT. First, the geometry of rrP3HT is optimized and the equilibrium crystalline configuration of rrP3HT, which stabilizes the isolated polymer chains by 875 meV/monomer, is obtained. This configuration consists of two non equivalent rrP3HT chains in the π -stacking direction of an orthorhombic unit cell with a perpendicular interchain spacing in this direction of 3.4 Å. The configuration is stabilized by the uniform distribution in space of the alkyl side chains, which minimizes the steric repulsion in the system. Furthermore, the tilt angles of the rrP3HT backbone and of the alkyl side chains gives a zigzag conformation to the system which can then conform to the unit cell without interdigitation of the side chains. Afterwards, the electronic band structure of crystalline rrP3HT at equilibrium is computed. This band structure has degeneracies at the boundaries of the Brillouin zone due to the two symmetry elements present in the unit cell and exhibits large dispersion of the HOMO and LUMO bands in the rrP3HT backbone direction and the π -stacking direction. This large band dispersion leads to the two-dimensional ambipolar charge transport observed in some organic field-effect transistors. Moreover, an increased order in rrP3HT systems promotes π - π interchain coupling, which causes an increase of the HOMO and LUMO bands dispersion in both directions of the charge transport. This increase in dispersion, obtained when going from a disordered to an ordered rrP3HT system, results in a decrease of the band gap width of 0.83 eV for periodic systems and of 0.63 eV for molecular systems. The degree of order in rrP3HT systems also influences the electronic transitions. In disordered systems, the lowest observable electronic transition occurs between the HOMO and LUMO, whereas in ordered systems, this transition involves the LUMO and the first electronic state below the HOMO that has the same symmetry as the LUMO. The permutation of the initial state reduces to 0.23 eV the energy variation of the first observable electronic transition induced by the ordering of the rrP3HT system. This value compares favorably to the absorption redshift measured experimentally. Finally, a reduction of 0.05 Å of the equilibrium interchain spacing in the π -stacking direction, induced by a pressure of 2.3 kbar, results in an increase of approximately 6.5 % of the dispersion of HOMO and LUMO bands. Thus, the pressure reduces the band gap width as it is observed experimentally in some organic liquid crystal thin films. However, this

pressure does not modulate the energy of the first observable electronic transition. In short, geometric constraints can be used in ordered rrP3HT systems to control the electronic properties associated with charge transport, without altering the optical band gap of these systems.

The second step of the research project is to study the geometrical, electronic and optical properties of organic bulk heterojunctions built from rrP3HT and C_{60} and to characterize the influence the microstructure on these properties. First, the geometry of multiple bulk heterojunctions that have a mass ratio between their two phases similar to the 1:1 ratio used experimentally is optimized to find the equilibrium configuration. This configuration puts the C_{60} at a distance of 6.35 Å from the rrP3HT chain in the π -stacking direction. Additionally, the C_{60} molecules are nearly free to rotate and to move along the rrP3HT chain in the backbone direction, but the most stable configuration is obtained when a pentagon of the C_{60} is aligned between two monomers of the rrP3HT chain. The electronic band structure and the wave functions of bulk heterojunctions clearly illustrate that the electronic states of rrP3HT and those of C_{60} remain strongly localized on their respective phase. The HOMO and LUMO electronic states of these systems come respectively from the rrP3HT chains and from the triply degenerate t_{1u} LUMO states of C_{60} . The energy difference between those states defines the band gap width of the bulk heterojunction which is directly proportional to the V_{oc} of organic photovoltaic cells. Furthermore, the electronic level alignment between the two phases is governed by the interfacial dipole moment oriented in the π -stacking direction from the C_{60} molecules to the rrP3HT chains. This dipole moment must be mainly caused by the quadrupole discontinuity at the rrP3HT- C_{60} interface, since the Mulliken charge analysis finds negligible charge transfer between the two phases. The interfacial dipole moment is 2.64 D per unit cell in periodic systems and it induces a potential barrier of 0.40 eV that shifts the electronic levels of the rrP3HT phase towards higher binding energies compared to the levels of the C_{60} phase. This energy shift reconciles the position of the electronic levels in the isolated phases with their position in the bulk heterojunctions. The increase of the size of rrP3HT crystalline domains induces an energy shift of the rrP3HT electronic levels which leads to a decrease of approximately 0.3 eV of the band gap width. This modulation of the band gap leads to a decrease of the V_{oc} of organic photovoltaic cells which is reproduced experimentally. Subsequently, it is seen that the interfacial dipole moment does not influence the first observable electronic transition occurring in bulk heterojunctions. This transition remains almost identical to the one observed in rrP3HT systems. Indeed, the possible transitions at lower energies, in other words the transitions involving the HOMO state located on the rrP3HT phase and one of the three degenerate LUMO state located on the C_{60} , have negligible oscillator strengths. Increasing the order of organic bulk heterojunctions induces a reduction of their optical band gap width similar to the one observed in rrP3HT systems. The overlap increase between the absorption spectrum of the bulk heterojunctions and the solar emission spectrum caused by an heightened order can be seen experimentally by an increased I_{sc} value of the organic photovoltaic cells. Finally, reducing the interfacial separation between

the rrP3HT and C₆₀ increases the dipole moment, which shifts the electronic levels of the bulk heterojunctions and leads to a marked increase of the V_{oc} value of the devices. However, this reduction of the interfacial separation, even if combined with a reduction of the rrP3HT interchain separation, does not influence the optical band gap of the bulk heterojunctions.

In short, the results obtained in this research project show that the power conversion efficiency of organic photovoltaic cells is strongly modulated by the microstructure of the bulk heterojunctions. Indeed, the size of the rrP3HT crystalline domains must be optimized to maximize the efficiency of the photovoltaic devices, since V_{oc} and I_{sc} have opposite behaviors with respect to π -stacking of the rrP3HT chains. In addition, the efficiency of organic photovoltaic cells could be improved by imposing geometrical constraints in the bulk heterojunctions through manufacturing methods in order to increase the value of V_{oc} without altering the value of I_{sc} .

Table des matières

Dédicace	iii
Remerciements	iv
Résumé	v
Abstract	ix
Table des matières	xiii
Liste des tableaux	xvi
Liste des figures	xvii
Liste des sigles et abréviations	xxii
Chapitre 1 Introduction	1
1.1 Éléments de la problématique	2
1.2 Objectifs du projet de recherche	5
1.3 Plan de la thèse	6
Chapitre 2 Revue de littérature	7
2.1 Polymères semiconducteurs	7
2.1.1 Propriétés géométriques	8
2.1.2 Structure électronique	12
2.1.3 Propriétés optiques	16
2.2 Effet photovoltaïque	20
2.3 Cellules photovoltaïques organiques	22
2.3.1 Processus photovoltaïque organique	24
2.3.2 Influence de la microstructure	28
2.3.3 Stratégies de développement	30
Chapitre 3 Théorie des calculs DFT et TDDFT	35
3.1 Description des systèmes à N -corps	35
3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	36
3.2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn	37
3.2.2 Formulation de Kohn-Sham	38
3.2.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation	41

3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps	44
3.3.1	Théorème de Runge-Gross	44
3.3.2	Formulation de Kohn-Sham dépendante du temps	45
3.3.3	Réponse linéaire	46
3.3.4	Approximation adiabatique	48
3.4	Aspects pratiques à l'application de la DFT et la TDDFT	49
3.4.1	Résolution des équations de Kohn-Sham	49
3.4.2	Optimisation de géométrie	52
3.4.3	Résolution des équations de Casida	53
Chapitre 4	Méthodologie	54
4.1	Systèmes étudiés	54
4.2	Calculs périodiques	55
4.2.1	Fonctionnelle d'échange-corrélation	55
4.2.2	Base	56
4.2.3	Pseudopotentiels	57
4.2.4	Échantillonnage des points k	58
4.2.5	Optimisation de la géométrie	60
4.3	Calculs moléculaires	62
4.3.1	Géométrie moléculaire	62
4.3.2	Fonctionnelle d'échange-corrélation	62
4.3.3	Base	66
Chapitre 5	Étude du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier	67
5.1	Propriétés géométriques	67
5.2	Propriétés électroniques et optiques	73
5.2.1	Importance de l'ordre	81
5.2.2	Influence de la distance interchaîne	86
Chapitre 6	Étude des mélanges poly(3-hexylthiophène) régiorégulier – fullerènes	91
6.1	Propriétés géométriques	91
6.2	Propriétés électroniques et optiques	96
6.2.1	Hétérojonctions volumiques désordonnées	96
6.2.2	Importance de l'empilement π	105
6.2.3	Influence de la distance interfaciale	109
Chapitre 7	Conclusion	115
7.1	Synthèse des travaux	115
7.2	Regard sur les choix théoriques	120

7.3 Perspectives	121
Références	122

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1	Paramètres de la cellule de base du rrP3HT cristallin.	11
TABLEAU 3.1	Schéma de la formulation de Kohn-Sham de la DFT.	41
TABLEAU 4.1	Valeurs propres de l'hydrogène pour différentes configurations électroniques.	58
TABLEAU 4.2	Valeurs propres du carbone pour différentes configurations électroniques.	58
TABLEAU 4.3	Valeurs propres du soufre pour différentes configurations électroniques.	59
TABLEAU 5.1	Paramètres de la cellule de base du rrP3HT cristallin.	72
TABLEAU 5.2	Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite et la dispersion des bandes HOMO et LUMO des systèmes périodiques de rrP3HT.	83
TABLEAU 5.3	Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite et sur la première transition électronique de systèmes d'oligomères de rrP3HT.	85
TABLEAU 6.1	Paramètres à l'équilibre des quatre configurations d'hétérojonctions volumiques.	93
TABLEAU 6.2	Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite de l'hétérojonction volumique, sur la largeur de la bande interdite du rrP3HT et sur l'énergie des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques.	109

Liste des figures

FIGURE 2.1	Schéma de la structure du rrP3HT et de son empilement π	9
FIGURE 2.2	Spectres de diffraction de rayons X et images obtenues par microscopie à force atomique de couches minces de rrP3HT.	11
FIGURE 2.3	Schéma de la structure du rrP3HT cristallin.	12
FIGURE 2.4	Schéma des configurations du <i>trans</i> -polyacétylène et des structures de bandes correspondantes.	13
FIGURE 2.5	Structures de bandes du PT et du P3HT.	15
FIGURE 2.6	Fonctions d'ondes HOMO et LUMO du PT.	15
FIGURE 2.7	Structure de bandes du P3HT cristallin.	17
FIGURE 2.8	Spectre d'absorption et d'émission du rrP3HT à l'état solide.	19
FIGURE 2.9	Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque typique.	21
FIGURE 2.10	Schéma du processus photovoltaïque organique.	25
FIGURE 2.11	Schéma des niveaux d'énergie pour des jonctions métal-organique.	28
FIGURE 2.12	Courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque organique en fonction de l'épaisseur de la région active.	30
FIGURE 2.13	Schéma des niveaux électroniques à optimiser par le choix de la paire donneur-accepteur.	31
FIGURE 2.14	Spectre d'absorption de couches minces de rrP3HT-PCBM en fonction de la température de recuit.	33
FIGURE 3.1	Schéma de la résolution autocohérente du système d'équations de Kohn-Sham.	50
FIGURE 4.1	Convergence du paramètre <i>PAO.EnergyShift</i> pour les systèmes de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT-C ₆₀	57
FIGURE 4.2	Convergence du nombre de points \mathbf{k} dans les grilles de Monkhorst-Pack pour les systèmes de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT-C ₆₀	60
FIGURE 4.3	Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT en fonction de la dimension de la cellule de base dans la direction de la chaîne π -conjuguée.	61

FIGURE 4.4	Fonctions d'ondes HOMO et LUMO d'oligomères isolés de rrP3HT et de PT.	63
FIGURE 4.5	Niveaux électroniques HOMO et LUMO computationnels et expérimentaux du rrP3HT et du C ₆₀ isolés.	64
FIGURE 4.6	Énergie computationnelle et expérimentale de la première transition électronique du rrP3HT isolé.	65
FIGURE 4.7	Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT en fonction de la base gaussienne employée dans les calculs DFT.	66
FIGURE 5.1	Schéma de différentes configurations d'empilement cristallin du rrP3HT. . .	68
FIGURE 5.2	Vue des chaînes latérales d'alkyles des trois configurations du cristal de rrP3HT.	69
FIGURE 5.3	Graphiques de la surface d'énergie totale par cellule de base de la configuration III du rrP3HT cristallin en fonction des dimensions a et b de la cellule.	70
FIGURE 5.4	Géométrie optimisée de la configuration III du cristal de rrP3HT.	71
FIGURE 5.5	Schéma des différents paramètres définissant la structure cristalline optimisée du rrP3HT dans la configuration III.	72
FIGURE 5.6	Structure de bandes de différents systèmes de rrP3HT.	74
FIGURE 5.7	Structure de bandes et fonctions d'ondes du rrP3HT cristallin dans la configuration III.	76
FIGURE 5.8	Graphiques des propriétés électroniques d'oligomères de rrP3HT en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes.	77
FIGURE 5.9	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans la première transition électronique des chaînes isolées de rrP3HT formées de 10 monomères.	78
FIGURE 5.10	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électronique des empilements π de deux chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères.	79
FIGURE 5.11	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électronique des empilements π de trois chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères.	79

FIGURE 5.12	Graphique de l'énergie des premières transitions électroniques d'oligomères de rrP3HT en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes.	80
FIGURE 5.13	Structure de bandes dépliée des chaînes isolées de rrP3HT.	82
FIGURE 5.14	Représentation des fonctions d'ondes HOMO et LUMO à Γ du rrP3HT cristallin dans la configuration III.	84
FIGURE 5.15	Graphique de la largeur de la bande interdite du rrP3HT cristallin à Γ en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π	87
FIGURE 5.16	Graphique de la dispersion de la bande HOMO du rrP3HT cristallin dans les directions Γ -X et Γ -X' en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π	88
FIGURE 5.17	Graphique de la dispersion de la bande LUMO du rrP3HT cristallin dans les directions Γ -X et Γ -X' en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π	88
FIGURE 5.18	Graphique de la largeur de la bande interdite et de l'énergie des premières transitions électroniques d'empilements π de deux chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères en fonction de la distance interchaîne.	90
FIGURE 6.1	Représentation des différentes configurations d'hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60}	92
FIGURE 6.2	Graphique de la variation de l'énergie totale par cellule de base des quatre configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées en fonction de la distance séparant les chaînes de rrP3HT du centre du C_{60}	92
FIGURE 6.3	Représentation des configurations ordonnées des hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60}	95
FIGURE 6.4	Graphique de l'énergie de cohésion des hétérojonctions volumiques en fonction du nombre de chaînes de rrP3HT entre les C_{60} dans la direction de l'empilement π	95
FIGURE 6.5	Structure de bandes et fonctions d'ondes près du niveau de Fermi d'une hétérojonction volumique A-1 à l'équilibre.	97
FIGURE 6.6	Schéma du moment dipolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} et de son influence sur la position des états électroniques.	99

FIGURE 6.7	Graphique des niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon les configurations A-1, A-2 et A-3 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT.	100
FIGURE 6.8	Graphique comparant les niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires dans la configuration A-1 avec les niveaux électroniques des systèmes de rrP3HT modulés par le moment dipolaire d'interface calculé pour les hétérojonctions.	101
FIGURE 6.9	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans la première transition électronique d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-1 formée d'une chaîne de rrP3HT contenant 10 monomères.	103
FIGURE 6.10	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-2 formée de deux chaînes de rrP3HT contenant chacune 10 monomères.	103
FIGURE 6.11	Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-3 formée de trois chaînes de rrP3HT contenant chacune 10 monomères.	104
FIGURE 6.12	Graphique de l'énergie des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon les configurations A-1, A-2 et A-3 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT.	106
FIGURE 6.13	Diagramme de la position des bandes HOMO et LUMO associées au rrP3HT et des trois bandes associées au C_{60} des hétérojonctions volumiques construites selon les configurations A-Y en fonction du nombre de chaînes de rrP3HT dans les domaines cristallins.	107
FIGURE 6.14	Diagramme de la position des bandes HOMO et LUMO associées au rrP3HT ainsi que des trois bandes associées au C_{60} des hétérojonctions volumiques construites selon la configuration A-1 en fonction de la distance d séparant les chaînes de rrP3HT des C_{60}	111
FIGURE 6.15	Graphique de la variation du dipôle allant des C_{60} vers les chaînes de rrP3HT et de la barrière de potentiel induite par celui-ci à l'interface rrP3HT- C_{60} en fonction de la distance interfaciale d	112

- FIGURE 6.16 Graphique comparant les niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon la configuration A-1 avec les niveaux électroniques des systèmes de rrP3HT modulés par le moment dipolaire d'interface calculé pour les hétérojonctions. 113
- FIGURE 6.17 Graphique de la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques, de la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT et de l'énergie de la première transition électronique des hétérojonctions volumiques dans la configuration A-1 en fonction de la distance interfaciale d 114

Liste des sigles et abréviations

AFM	Microscopie à force atomique
ALDA	Approximation adiabatique de la densité locale <i>Adiabatic Local Density Approximation</i>
CAM	Méthode d'atténuation de Coulomb <i>Coulomb-attenuating method</i>
CBE	Croisements de bandes évités
CMS	Spectroscopie en modulation de charges <i>Charge modulation spectroscopy</i>
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité <i>Density Functional Theory</i>
EQE	Efficacité quantique externe
État CT	État de transfert de charge
GGA	Approximation du gradient généralisé <i>Generalized-Gradient Approximation</i>
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée <i>Highest occupied molecular orbital</i>
IPES	Spectroscopie de photoémission inverse <i>Inverse photoemission spectroscopy</i>
I_{sc}	Courant en court-circuit
kDa	Kilo dalton (1 kg/mol)
KS	Kohn-Sham
LDA	Approximation de la densité locale <i>Local Density Approximation</i>
LUMO	Plus basse orbitale moléculaire inoccupée <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>

ME	Limite de mobilité <i>Mobility edge</i>
MTR	Piègeage et relâche multiple <i>Multiple trapping and release</i>
PCBM	Ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C ₆₁ butyrique
PT	Polythiophène
raP3HT	Poly(3-hexylthiophène) régio-aléatoire
rrP3HT	Poly(3-hexylthiophène) régiorégulier
SAED	Diffraction d'électrons d'une région sélectionnée <i>Selected Area Electron Diffraction</i>
TDDFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps <i>Time-Dependent Density Functional Theory</i>
UPS	Spectroscopie photoélectronique UV <i>Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy</i>
VEH	Hamiltoniens effectifs d'électrons de valence <i>Valence Effective Hamiltonians</i>
V_{oc}	Potentiel en circuit ouvert
VRH	Sauts à distance variable <i>Variable range hopping</i>
XRD	Diffraction de rayons X

Chapitre 1

Introduction

Le développement de sources d'énergie propres et renouvelables a récemment pris de l'importance en raison des besoins en énergie toujours croissants et de la sensibilisation de la population au développement durable. En effet, l'industrialisation des pays en développement ainsi que la croissance démographique augmentent continuellement la demande mondiale en énergie. Cette croissance, approximée à 60 000 TWh entre 2006 et 2030, correspond à une augmentation de 44 % de la consommation mondiale d'énergie.[1] La majorité de cette énergie, soit 87 %, provient présentement de sources d'énergie fossile qui produisent de grandes quantités de dioxyde de carbone contribuant à l'effet de serre.[2] Le développement de sources d'énergie propre, telles que l'hydroélectricité, la biomasse, l'énergie éolienne et l'énergie solaire, est alors nécessaire afin de réduire l'impact environnemental de notre consommation d'énergie présente et future. De plus, ces nouvelles sources d'énergie répondent aux politiques d'autonomie en production d'énergie mise en place par de nombreux pays.[3]

Le développement de l'énergie solaire est particulièrement intéressant, car cette source d'énergie est très peu exploitée par rapport à son plein potentiel de production et ne fournissait que 0,036 % de l'énergie consommée mondialement en 2006.[4] Afin d'encourager ce secteur, de nombreuses législations finançant le développement et l'implantation des cellules photovoltaïques ont été mises en place pour réduire leurs coûts et maintenir ces faibles coûts pour plusieurs années.[5] Le marché actuel des cellules solaires est dominé à 96 % par les dispositifs à base de silicium, qu'il soit sous forme monocristalline, polycristalline ou amorphe.[6] Une seconde génération de cellules photovoltaïques utilisant d'autres matériaux, tels que le tellure de cadmium (CdTe), occupe aussi une faible part du marché des cellules solaires. Le principe de fonctionnement de ces dispositifs est basé sur l'absorption de photons dans la région active promouvant des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction pour créer des paires électron-trou qui relaxent et forment des excitons. Dans les semiconducteurs inorganiques, tels que le silicium, l'énergie de liaison des excitons est suffisamment faible pour que le champ électrique présent dans la région active des dispositifs puisse dissocier ces excitons en porteurs de charge libres. Par la suite, les porteurs de charge libres sont transportés jusqu'à leur électrode respective, où ils sont collectés et génèrent une énergie électrique.[7] Les efficacités de conversion d'énergie typiques des cellules photovoltaïques à base de silicium monocristallin, polycristallin et amorphe sont respectivement de 25 %, 20 % et 10 %.[8]

Malgré la multitude d'architectures disponibles de cellules photovoltaïques possédant de grandes efficacités de conversion d'énergie, l'utilisation massive de ces dispositifs demeure principalement

limitée par leur haut coût de fabrication. La production d'électricité à grande échelle requiert que les cellules photovoltaïques répondent à trois critères : elles doivent être efficaces, stables et abordables.[9] Les cellules photovoltaïques à base de silicium répondent aux deux premiers critères. Cependant, les coûts de fabrications de ces dispositifs limitent leur utilisation à des produits de niches ou à des applications en régions éloignées plutôt qu'à une production d'électricité à grande échelle. Une nouvelle génération de cellules photovoltaïques, qui comprend les cellules à pigments photosensibles,[10] les cellules à base de petites molécules organiques [11] ainsi que les cellules à base de polymère,[12–14] est donc en cours de développement afin de répondre de façon simultanée aux trois critères de sélection.

1.1 Éléments de la problématique

Le développement des cellules photovoltaïques organiques à base de polymère est un choix prometteur, puisque ces dispositifs peuvent offrir flexibilité, légèreté ainsi que de faibles coûts de fabrication grâce aux méthodes de fabrication rapides de type *roll-to-roll* associées aux polymères. Cependant, ces dispositifs possèdent une faible efficacité de conversion d'énergie ainsi qu'une durée de vie relativement courte. Le défi actuel est donc de développer de nouvelles cellules organiques ayant une plus grande efficacité ainsi qu'une plus grande stabilité, sans toutefois recourir à des méthodes de fabrication qui augmenteraient les coûts de production. Les objectifs essentiels pour que les cellules photovoltaïques organiques soient compétitives sur le marché de la production d'énergie sont de posséder une durée de vie supérieure à 10 ans ainsi qu'une efficacité de conversion d'énergie supérieure à 10 %.[15] Ces objectifs reposent sur une analyse des coûts d'installation, des coûts des systèmes électriques entourant ces dispositifs et du coût de l'énergie provenant de sources traditionnelles.[16, 17]

La découverte des semiconducteurs organiques est à l'origine du développement des cellules photovoltaïques organiques.[18–20] Ces semiconducteurs, dit semiconducteurs π -conjugués, incluent les polymères et les petites molécules qui sont formés d'un squelette d'atomes de carbone non saturés. Les interactions électroniques entre les atomes de carbone du squelette permettent la formation d'orbitales π qui se délocalisent sur plusieurs liens C-C conjugués. Cette structure électronique possède l'avantage que la bande interdite entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est de l'ordre de 1 à 3 eV. Ceci permet la génération de porteurs de charge par l'absorption de la lumière du visible. De plus, les porteurs de charge libres peuvent par la suite se déplacer le long du squelette conjugué en raison de la délocalisation des orbitales π .[21] Cependant, la nature désordonnée des semiconducteurs organiques crée des pièges pour les porteurs de charge libres, ce qui mène aux faibles mobilités observées dans ces systèmes, soit des mobilités de l'ordre de 10^{-6} à $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.[22, 23]

Du point de vue des cellules photovoltaïques, les semiconducteurs organiques ne peuvent pas directement remplacer les semiconducteurs inorganiques traditionnels. En effet, le champ électrique présent dans la région active des cellules photovoltaïques organiques n'est pas suffisant pour dissocier les excitons en porteurs de charge libres comme dans les cellules photovoltaïques inorganiques traditionnelles, puisque l'énergie de liaison des excitons photogénérés est un ordre de grandeur plus élevée dans les semiconducteurs organiques que dans les semiconducteurs inorganiques.[24]

Ce problème a été contourné suite à l'observation du transfert de charges ultrarapide entre les semiconducteurs organiques et le buckminsterfullerène (C_{60}).[13, 25, 26] En incluant des C_{60} , des molécules de haute affinité électronique, dans la région active des cellules photovoltaïques organiques, les excitons photogénérés dans le semiconducteur organique peuvent se dissocier par le transfert ultrarapide des électrons vers les C_{60} . Le processus de dissociation se déroule donc aux interfaces entre le semiconducteur organique, jouant le rôle de donneur d'électrons, et les molécules de haute affinité électronique, jouant le rôle d'accepteur d'électrons.[12–14] Les excitons générés trop loin des interfaces donneur-accepteur par rapport à leur longueur de diffusion ne participent pas au processus photovoltaïque, car ils se recombinent avant d'atteindre une interface qui leur permettrait de se dissocier. L'utilisation d'une région active possédant des interfaces donneur-accepteur dans tout son volume, c'est-à-dire étant formée d'une hétérojonction volumique, permet d'assurer la dissociation de la majorité des excitons photogénérés à travers ce volume lorsque la taille des domaines de phase est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons. Une fois à une interface donneur-accepteur, les excitons se dissocient en passant par une étape intermédiaire pendant laquelle les charges de ces excitons, toujours liées, se trouvent chacune dans leur phase respective.[27, 28] Finalement, suite à la dissociation complète des excitons en porteurs de charge libres, les électrons et les trous doivent percoler jusqu'aux électrodes respectivement dans la phase accepteur et dans la phase donneur.

Les cellules photovoltaïques organiques à hétérojonction volumique sont généralement fabriquées en déposant par la méthode de la tournette un mélange donneur-accepteur en solution sur une électrode transparente d'oxyde d'indium-étain (ITO), puis en évaporant une seconde électrode d'aluminium.[14] De plus, certaines couches minces peuvent être ajoutées entre la région active et les électrodes afin de rendre ces dernières sélectives aux électrons ou aux trous et améliorer l'efficacité des dispositifs.[12, 14] Les premiers dispositifs utilisaient des dérivés polyphénylène vinylène (PPV) comme donneur et de l'ester méthylique de l'acide [6,6]-phényl C_{61} butyrique (PCBM) comme accepteur.[29] L'utilisation du PCBM, un dérivé du C_{60} , permet de régler les problèmes de solubilité du C_{60} dans les solvants organiques. Les cellules photovoltaïques formées d'un mélange de PPV et de PCBM ont atteint une efficacité de conversion d'énergie de 2,5 %, grâce à l'utilisation d'un solvant réduisant la ségrégation entre les deux phases du mélange lors de la fabrication.[30] Cependant, l'efficacité de ces dispositifs est limitée par la différence d'ordre de grandeur entre la mobilité des porteurs positifs et négatifs menant à la formation de charges

d'espace.[12] Les dérivés du PPV furent donc remplacés par les poly(3-alkylthiophènes), et en particulier par le poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rrP3HT), afin d'améliorer la mobilité des porteurs de charge positifs ainsi que pour réduire la largeur de la bande interdite optique du donneur.[12, 15] Le haut degré d'ordre assuré par l'autoassemblage cristallin du rrP3HT permet aux porteurs de charge positifs d'atteindre une mobilité de $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.[31, 32]

Les propriétés optoélectroniques influençant l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques, telles que la longueur de diffusion des excitons, le taux de dissociation des excitons, la mobilité des porteurs de charge et le taux de recombinaison des porteurs de charge, sont fortement régies par le choix de la paire donneur-accepteur et par la microstructure des hétérojonctions volumiques, c'est-à-dire par la ségrégation de phase entre le donneur et l'accepteur ainsi que par l'ordre local de chacune des phases.[33]

Tout d'abord, le choix de la paire donneur-accepteur définit l'alignement des niveaux électroniques frontières à la bande interdite du système. Cet alignement est important, car la différence d'énergie entre la HOMO du donneur et la LUMO de l'accepteur est directement liée au potentiel en circuit ouvert des cellules photovoltaïques alors que la différence d'énergie entre les HOMO des deux matériaux assure la dissociation des excitons.[34] Le matériau donneur doit aussi posséder une faible largeur de bande interdite optique afin d'absorber une grande portion des photons incidents et générer le plus d'excitons possible.[35]

Par la suite, la microstructure des hétérojonctions volumiques, qui dépend du choix de la paire donneur-accepteur, est aussi régie par les paramètres de fabrication. Idéalement, le semiconducteur organique doit s'autoassembler en domaines cristallins afin de faciliter la diffusion des excitons et le transport des porteurs de charges libres.[36, 37] De plus, l'accepteur doit être miscible dans le donneur afin de former des domaines de phase d'une taille inférieure à la longueur de diffusion des excitons et permettre la dissociation de la majorité des excitons photogénérés, tout en permettant la percolation des porteurs de charge libres. Finalement, les paramètres de fabrication, tels que le ratio des phases donneur et accepteur, le solvant et les additifs employés,[30, 38, 39] ainsi que la température et la durée des traitements thermiques appliqués,[22, 40, 41] permettent un certain contrôle de la microstructure des hétérojonctions volumiques. L'optimisation simultanée de tous ces paramètres de fabrication permet aux meilleurs prototypes de cellules photovoltaïques organiques d'atteindre des efficacités de conversion d'énergie de 8,3 %.[42]

Le développement des prototypes de cellules photovoltaïques organiques ainsi que les études expérimentales portant sur l'efficacité de conversion d'énergie de ces dispositifs ont fait ressortir l'importance de la microstructure des hétérojonctions volumiques et des interfaces donneur-accepteur. Malgré que l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques s'améliore graduellement, les stratégies de développement sont de natures empiriques et les liens rattachant les propriétés électroniques et optiques aux propriétés microstructurales des hétérojonctions volumiques ne sont

pas encore bien établis. Une limitation majeure des études expérimentales est que la microstructure et l'organisation des interfaces donneur-accepteur ne sont pas des paramètres directement contrôlables, mais sont plutôt des propriétés à caractériser. De plus, cette caractérisation est généralement complexe et indirecte.[43]

Les études théoriques des hétérojonctions volumiques organiques possèdent l'avantage de gérer directement la microstructure et les interfaces donneur-accepteur de ces systèmes. Il est ainsi possible d'étudier systématiquement l'influence de plusieurs paramètres structuraux des hétérojonctions volumiques organiques, tels que l'ordre local et la configuration des interfaces donneur-accepteur, sur leurs propriétés électroniques et optiques.

1.2 Objectifs du projet de recherche

L'objectif principal de ce projet de recherche est d'étudier théoriquement les propriétés électroniques et optiques de systèmes donneur-accepteur organiques formés de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier (rrP3HT) et de C_{60} , deux matériaux archétypes utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques. L'influence de la microstructure et des interfaces donneur-accepteur sur les niveaux électroniques et les transitions optiques des hétérojonctions volumiques organiques est étudiée. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est utilisée pour déterminer les propriétés géométriques et électroniques des systèmes dans leur état fondamental alors que la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT) est employée pour étudier les propriétés optiques de ces systèmes. Au terme de ce projet, les aspects importants à considérer pour améliorer l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques pourront être définis.

Dans un premier temps, l'objectif spécifique est d'étudier les propriétés géométriques, électroniques et optiques du rrP3HT cristallin afin d'établir un système de référence pour l'analyse des hétérojonctions volumiques organiques. Cette étape est requise, car, malgré les nombreuses études expérimentales et les quelques études théoriques, il n'existe aucun consensus sur la structure cristalline du rrP3HT et sur l'influence de cette structure sur les propriétés électroniques et optiques du cristal.

Dans un second temps, l'objectif spécifique est de caractériser le système donneur-accepteur en étudiant les différentes propriétés des mélanges rrP3HT- C_{60} qui interviennent dans le processus photovoltaïque organique. Cette étape est accomplie en déterminant la position des niveaux électroniques, la force des moments dipolaires, la population des états, l'énergie des transitions optiques ainsi que les états impliqués dans ces transitions optiques en fonction de la microstructure des différents systèmes.

1.3 Plan de la thèse

Premièrement, une revue de littérature portant sur les aspects importants du projet de recherche est effectuée. Les propriétés géométriques, électroniques et optiques des polymères semiconducteurs, et en particulier les propriétés du rrP3HT, sont abordées. Une courte introduction sur l'effet photovoltaïque est ensuite effectuée, suivie d'une description des cellules photovoltaïques organiques. Les principes de fonctionnement de ces dispositifs, l'influence de la microstructure des hétérojonctions volumiques sur leur efficacité de conversion d'énergie ainsi que les stratégies employées pour améliorer cette efficacité sont finalement examinés.

Deuxièmement, une description de la DFT et de la TDDFT est effectuée en abordant les théorèmes fondamentaux ayant mené à l'élaboration de ces théories. Les approximations nécessaires à l'utilisation de ces méthodes de calculs théoriques, telles que l'approximation du potentiel d'échange-corrélation pour la DFT et l'approximation adiabatique pour la TDDFT, sont aussi décrites. Ce chapitre se termine en traitant des aspects pratiques à l'application de la DFT et de la TDDFT. Cette section décrit la méthode de résolution des équations de Kohn-Sham et des équations de Casida ainsi que les techniques d'optimisation de la géométrie.

Troisièmement, la méthodologie employée pour atteindre les objectifs du projet de recherche est décrite. De plus, les résultats de l'optimisation des principaux paramètres, tels que le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation et des fonctions de base, utilisés dans les calculs périodiques et dans les calculs moléculaires sont présentés.

Quatrièmement, les résultats obtenus pour les différents systèmes sont présentés et analysés en détail. Dans un premier temps, les résultats portant sur le rrP3HT cristallin sont abordés. Ensuite, les propriétés des systèmes de rrP3HT-C₆₀ sont décrites et comparées à celles du rrP3HT cristallin. Dans ces deux chapitres, les propriétés géométriques des différents systèmes sont d'abord présentées, suivies des propriétés électroniques et optiques.

Finalement, une synthèse des principaux résultats obtenus portant sur les hétérojonctions volumiques est effectuée afin de définir les principaux aspects à considérer pour augmenter l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques.

Chapitre 2

Revue de littérature

Le présent chapitre est une revue de littérature portant sur les semiconducteurs organiques et sur les cellules photovoltaïques organiques. Les semiconducteurs organiques, qui incluent des molécules, des oligomères ainsi que des polymères, sont une classe de matériaux en plein développement. Dans ce projet de recherche, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT) est étudié, car il s'agit d'un polymère semiconducteur archétype largement utilisé dans les dispositifs électroniques organiques, tels que les cellules photovoltaïques organiques. La première section présente les principales caractéristiques des polymères semiconducteurs, et en particulier celles spécifiques au P3HT. Les propriétés géométriques de ces polymères sont initialement abordées. Par la suite, les propriétés électroniques et optiques de ces systèmes sont décrites. La seconde section de la revue de littérature aborde l'effet photovoltaïque ainsi que les caractéristiques électriques des cellules solaires. La troisième section de la revue de littérature présente le principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques organiques. Chacune des étapes du processus photovoltaïque est détaillée. L'impact de la microstructure de la région active sur l'efficacité de ces étapes est ensuite exposé. Finalement, les stratégies de développement des cellules photovoltaïques organiques sont décrites.

2.1 Polymères semiconducteurs

Les polymères traditionnels sont utilisés comme isolants électriques en raison de leurs propriétés chimiques et mécaniques. Cependant, le développement d'une nouvelle classe de polymères, les polymères semiconducteurs, ouvre la possibilité d'utiliser ces matériaux pour des applications électroniques et optiques.[44] La combinaison unique de propriétés mécaniques, électroniques et optiques qu'offrent ces matériaux permettra à l'électronique organique d'atteindre des marchés niches difficilement accessibles à l'électronique à base de silicium. En effet, malgré que les performances électriques du silicium soient de loin supérieures à celles des polymères semiconducteurs, l'utilisation de ces derniers dans les cellules photovoltaïques,[13] les transistors [45] et les diodes électroluminescentes [46] permettra de réduire les coûts de fabrications de ces dispositifs. De plus, de nouvelles fonctionnalités, telles que la flexibilité, la résistance aux impacts et la transparence pourront être ajoutées aux dispositifs électroniques.[47] Les propriétés géométriques, électroniques et optiques des polymères semiconducteurs, qui sont fortement couplées les unes aux autres, sont présentées dans les sous-sections suivantes.

2.1.1 Propriétés géométriques

La microstructure des polymères semiconducteurs a un impact important sur leur structure électronique qui dicte les caractéristiques du transport de charge ainsi que celles des spectres d'absorption et d'émission. Les interactions intrachânes et interchânes régissent l'ordre et la configuration des polymères π -conjugués à l'échelle du nanomètre, alors que le processus d'autoassemblage, modulé par de nombreux facteurs intrinsèques et extrinsèques aux polymères, régit leur ordre à plus grande échelle.[48] La microstructure des polymères π -conjugués est donc un paramètre de première importance à considérer lors de la conception et de la fabrication de dispositifs électroniques organiques.

De façon générale, les polymères π -conjugués en solution sont déposés en couches minces sur un substrat.[18] La microstructure de chaque polymère π -conjugué à l'état solide dépend donc des paramètres de dépôt utilisés.[49, 50] Pour certains polymères π -conjugués, les couches minces ordonnées sont obtenues en utilisant des techniques de fabrication telles que le dépôt suivi de l'étirement du substrat [51] et le dépôt de Langmuir-Blodgett.[52] Avec ces techniques, les chaînes principales des polymères sont alignées de façon mécanique dans une direction préférentielle, soit la direction de l'étirement ou la direction du trempage du substrat. Pour d'autres polymères, les couches minces ordonnées sont obtenues en laissant les polymères s'autoassembler en agrégats par l'empilement π des chaînes principales. La structure mésoscopique de ces couches minces est alors composée de domaines cristallins inclus dans une matrice amorphe du polymère.

L'autoassemblage des polymères π -conjugués est influencé par l'encombrement stérique [49, 53] et les liaisons hydrogènes entre les groupements latéraux des chaînes.[54–56] De plus, la masse moléculaire des polymères déposés influence le degré de cristallinité des couches minces,[57] les caractéristiques de l'empilement π [58, 59] ainsi que l'orientation des domaines cristallins par rapport au substrat et par rapport aux autres domaines cristallins.[60] Les paramètres des dépôts, tels que le choix du solvant, la concentration du polymère et le temps de séchage, modulent aussi la microstructure des couches minces.[61] Par exemple, un solvant possédant une haute température d'ébullition et un temps de séchage élevé mène à des systèmes à haut degré de cristallinité.[41, 43] Finalement, le recuit des couches minces suite au dépôt permet d'augmenter l'autoassemblage et conduit à une orientation plus uniforme des domaines cristallins.[62, 63] Étant donné la grande variété de microstructures possible pour les polymères semiconducteurs à l'état solide,[49] ainsi que la grande variété de paramètres de fabrication, seul le cas du P3HT est approfondi ci-dessous.

Le P3HT est composé d'une chaîne principale rigide π -conjuguée de polythiophène (PT) sur laquelle des chaînes latérales d'alkyles, chacune formée de six atomes de carbone, sont ajoutées. Ces chaînes latérales d'alkyles sont greffées à la chaîne du polythiophène, soit de façon aléatoire pour former du P3HT régio-aléatoire (raP3HT), ou de façon régulière pour former du P3HT régiorégulier

(rrP3HT).¹ Les chaînes latérales d'alkyles sont utilisées afin de rendre le P3HT plus soluble dans les solvants organiques communs, ce qui facilite le dépôt de couches minces.[64, 65] La figure 2.1 (a) schématise la structure régiorégulière du P3HT.

Le P3HT est un polymère pouvant s'autoassembler dans les couches minces en microdomaines cristallins bidimensionnels par l'empilement π de ces chaînes conjuguées, tel qu'illustré à la figure 2.1 (b). Un choix judicieux des paramètres de dépôts permet d'optimiser la taille et l'orientation des domaines cristallins inclus dans la matrice amorphe. De façon générale, l'ordre est recherché dans les couches minces de P3HT afin d'améliorer les propriétés d'absorption optique et de transport de charge.[32] L'influence de l'ordre sur ces propriétés est détaillée dans la section suivante.

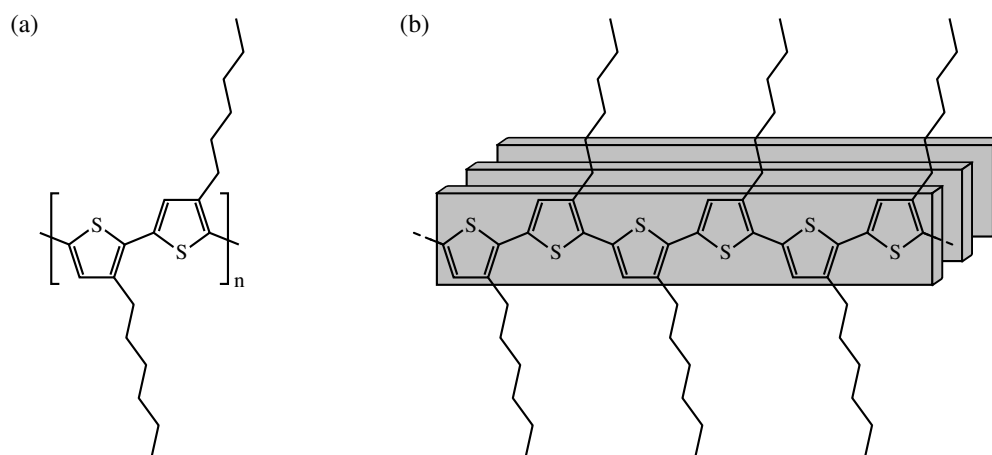


FIGURE 2.1 (a) Structure du rrP3HT. (b) Schéma de l'empilement du rrP3HT.

Tout d'abord, un haut degré de régiorégularité est requis pour que les chaînes de P3HT s'autoassemblent en domaines cristallins.[66–68] En effet, la répulsion stérique entre les chaînes latérales d'alkyles qui sont positionnées de façon aléatoire dans le raP3HT force la torsion des chaînes principales et empêche l'autoassemblage cristallin du polymère. De plus, en augmentant le degré de régiorégularité, la distance moyenne entre les chaînes principales dans la direction de l'empilement π est réduite.[32] Dans certaines conditions, l'orientation des domaines cristallins par rapport au substrat dépend aussi de la régiorégularité. En effet, pour des couches minces de P3HT déposées sur un substrat de SiO_2/Si , la direction des chaînes latérales d'alkyles est perpendiculaire au substrat lorsque le polymère est régiorégulier à 96 %, alors que la direction de l'empilement π s'aligne perpendiculairement au substrat lorsque la régiorégularité descend à 81 %.[31] De plus, l'orientation de l'empilement π par rapport au substrat dépend aussi de la vitesse de trempage du substrat ou de rotation de la tournette. Les basses vitesses favorisent les chaînes latérales à être perpendiculaires au substrat alors que les hautes vitesses favorisent la direction de l'empilement π à être

1. Il existe différents types de couplage possibles entre les chaînes latérales d'alkyles dans le P3HT régiorégulier. Dans ce texte, le terme rrP3HT fait référence au P3HT régiorégulier dont les chaînes latérales ont un couplage tête à queue.

perpendiculaire au substrat.[69] La volatilité du solvant, combinée à la méthode de déposition utilisée, influence le degré de cristallinité des couches minces. En effet, un dépôt par trempage doit utiliser un solvant à haute volatilité pour obtenir une couche mince de haute cristallinité, alors qu'une déposition par la méthode de la tournette doit utiliser un solvant de basse volatilité pour obtenir une couche mince de cristallinité similaire.[70] Le degré de cristallinité des couches minces de rrP3HT peut aussi être augmenté suite au dépôt en effectuant un recuit de quelques minutes des systèmes à des températures supérieures à 100°C.[41, 71]

Aussi, la modulation de la masse moléculaire des chaînes de rrP3HT composant les couches minces met l'accent sur la nature polymorphique du rrP3HT à l'état solide. Les masses moléculaires des polymères sont généralement définies en kilo dalton (kDa), où 1 kDa = 1 kg/mol. En effet, pour des chaînes de masses moléculaires moyennes à élevées, c'est-à-dire allant de 14 kDa à 180 kDa, une phase contenant deux chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la direction de l'empilement π est observée tandis qu'une phase contenant une seule chaîne de rrP3HT par cellule de base est obtenue pour des chaînes de faible masse moléculaire évaluée à 3 kDa.[58] Il est à noter qu'un haut degré d'ordre ne correspond pas automatiquement à de hautes valeurs de mobilités. Le rrP3HT de faible masse moléculaire forme des couches minces hautement cristallines composées de domaines cristallins étendus en comparaison avec les couches minces formées de rrP3HT de haute masse moléculaire.[72] Cette situation est clairement illustrée à la figure 2.2 qui compare les spectres de diffraction de rayons X (XRD) et les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de deux couches minces de rrP3HT ayant des masses moléculaires différentes. Cependant, malgré la plus faible cristallinité des couches minces formées de rrP3HT de haute masse moléculaire, les plus longues chaînes de polymère dans ces systèmes peuvent chevaucher plusieurs domaines cristallins, améliorant ainsi la mobilité des porteurs de charge.[71]

Il existe de nombreuses techniques expérimentales pour étudier la structure cristalline du rrP3HT, telle que la XRD et la diffraction d'électrons d'une région sélectionnée (SAED). En raison des nombreux paramètres définissant la géométrie ainsi que de la nature mésomorphe des couches minces de rrP3HT, une description précise de l'empilement des chaînes et de la structure cristalline tridimensionnelle de ce polymère n'est pas encore établie. Les caractéristiques de la structure cristalline du rrP3HT, définie par la cellule de base et par l'ensemble des paramètres internes à cette cellule, semblent toutefois s'établir. Tout d'abord, la cellule cristalline de base est définie par les vecteurs **a**, **b** et **c** qui sont respectivement dans la direction des chaînes latérales d'alkyles, la direction de l'empilement des orbitales π et la direction des chaînes π -conjuguées. Cette cellule est orthorhombique [73, 74] ou monoclinique [57] avec un angle γ , l'angle entre les vecteurs **a** et **b**, à quelques degrés d'un angle droit. De plus, chaque cellule de base contient deux chaînes de polymère dans la direction de l'empilement π .

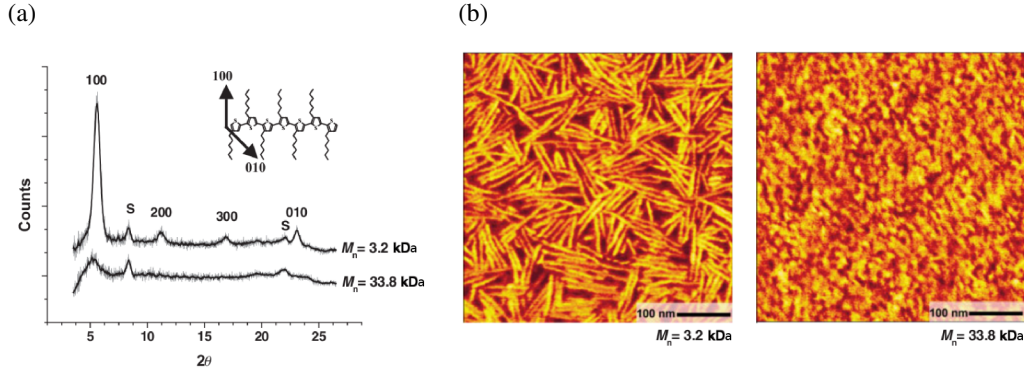


FIGURE 2.2 Spectre XRD et images AFM de deux couches minces de rrP3HT ayant des masses moléculaires de 3,2 kDa et 33,8 kDa. Figure adaptée avec permission.[72] (a) Les pics du spectre XRD sont plus intenses pour le rrP3HT de 3,2 kDa que pour celui de 33,8 kDa. (b) Images AFM de phase en mode modulation d'amplitude. Le rrP3HT de 3,2 kDa forme des domaines cristallins plus étendus que le rrP3HT de 33,8 kDa.

Les différents paramètres internes, illustrés à la figure 2.3, sont les suivants : θ_1 est l'angle entre le vecteur \mathbf{a} et la projection de la chaîne principale le long du vecteur \mathbf{c} ; θ_2 est l'angle entre le vecteur \mathbf{a} et la projection des chaînes latérales d'alkyles le long du vecteur \mathbf{c} ; θ_3 est l'angle entre le vecteur \mathbf{a} et la projection des chaînes latérales d'alkyles le long du vecteur \mathbf{b} ; θ_4 est l'angle de torsion des chaînes latérales d'alkyles autour du lien σ liant le thiophène à sa chaîne latérale d'alkyle ; δ_c est l'écart dans la direction \mathbf{c} entre deux chaînes principales adjacentes dans la direction de l'empilement π . Les paramètres obtenus par les différentes techniques expérimentales et computationnelles sont résumés au tableau 2.1. Malgré que le tableau 2.1 ne présente aucune valeur pour le paramètre θ_2 , cet angle est non nul tel que schématisé dans les articles de Prosa *et al.*,[73] Tashiro *et al.*[74] et Northrup.[75]

TABLEAU 2.1 Paramètres de la cellule de base du rrP3HT cristallin.

Technique	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (deg.)	θ_1 (deg.)	θ_2 (deg.)	θ_3 (deg.)	θ_4 (deg.)	δ_c (\mathbf{c})
XRD (Exp.) [73]	16,80	7,66	7,70	90,0	5	—	15	89	0,5
XRD (Exp.) [74]	16,63	7,75	7,77	90,0	—	—	—	—	0,5
SAED (Exp.) [57]	16,00	7,80	7,80	93,5	—	—	—	—	—
DFT (Calc.) [75]	—	7,60	7,60	90,0	23	—	0	0	0,0

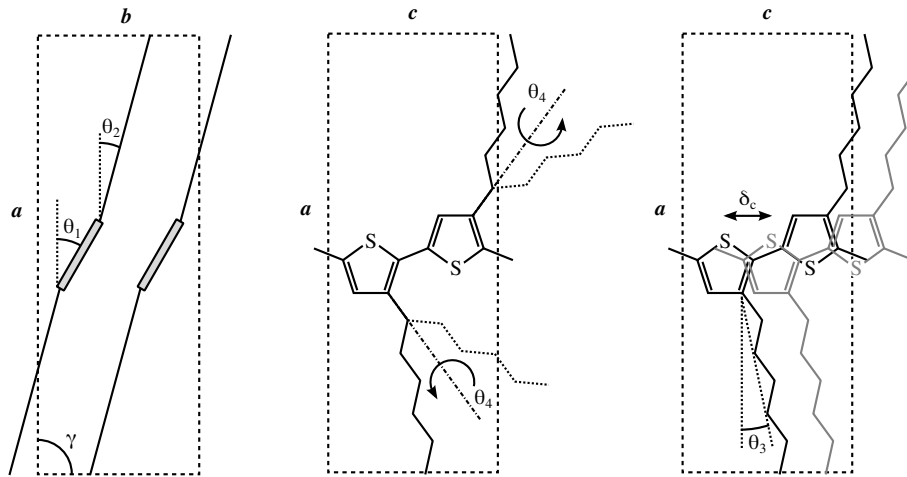


FIGURE 2.3 Schéma de la structure cristalline du rrP3HT. Les vecteurs **a**, **b** et **c** sont respectivement les directions des chaînes latérales d'alkyles, de l'empilement des orbitales π et des chaînes π -conjuguées. Les paramètres θ_1 , θ_2 , θ_3 , θ_4 et δ_c décrivent la structure interne à la cellule de base du rrP3HT cristallin.

2.1.2 Structure électronique

Une structure électronique générique peut être obtenue pour les polymères en considérant les liaisons entre les atomes de carbone de leur chaîne principale. Dans les polymères isolants, chaque atome de carbone est lié à quatre voisins par des liaisons σ formées par les orbitales hybridées sp^3 . La structure électronique de ces systèmes ne présente que des bandes σ séparées par de larges bandes interdites. Dans le cas des polymères semiconducteurs, chaque atome de carbone des chaînes principales possède un électron non païré, ce qui fait de ces matériaux des polymères non saturés. En effet, trois des quatre électrons de la couche de valence participent à des liaisons σ formées par les orbitales hybridées sp^2 alors que le quatrième électron demeure seul dans l'orbitale p_z . Les liaisons σ donnent de la rigidité à la chaîne principale du polymère et forment une bande remplie d'orbitales liantes σ séparée par une large bande interdite d'une bande vide d'orbitales antiliantes σ^* . Cependant, contrairement aux polymères isolants, le recouvrement entre les orbitales p_z centrées sur les différents atomes de carbone mène la formation de bandes d'orbitales liantes π et antiliantes π^* délocalisées le long de la chaîne principale.

À priori, ces polymères sont des conducteurs, car un seul électron par atome de carbone occupe ces états, ce qui remplit uniquement la moitié de la bande π . L'exemple le plus simple d'un tel polymère est le *trans*-polyacétylène, qui est schématisé à la figure 2.4 (a) avec la représentation dans l'espace réciproque de sa bande π . [18] En réalité, les polymères non saturés ne sont pas des conducteurs en raison de la distorsion de Peierls. Cette distorsion dimérise les chaînes principales des polymères, c'est-à-dire qu'elle provoque l'alternance de liens simples et doubles entre les atomes de carbone. Les polymères présentant cette alternance des liaisons sont dits polymères π -conjugués

et la longueur de conjugaison de ces systèmes correspond à la longueur sur laquelle l'alternance de liaisons simples et doubles a lieu. La distorsion de Peierls double la taille de la cellule de base, ce qui réduit de moitié la dimension de la zone de Brillouin et replie les bandes dans la nouvelle zone de Brillouin. La bande d'orbitales liantes π se replie en deux et une petite bande interdite s'ouvre entre les deux portions de la bande originale.[76] Ces deux nouvelles bandes d'orbitales demeurent délocalisées le long de la chaîne principale. Cependant, le système devient un semiconducteur, car la bande à plus basse énergie est totalement remplie alors que la bande à plus haute énergie est totalement vide. La distorsion de Peierls a lieu, car celle-ci stabilise les systèmes. En effet, l'énergie requise pour déformer la chaîne principale d'un polymère est plus petite que l'énergie de stabilisation gagnée par les électrons proches de la frontière de la nouvelle zone de Brillouin suite à l'ouverture de la bande interdite. L'impact de la dimérisation des chaînes des polymères π -conjugués sur leur structure de bandes est clairement représenté à la figure 2.4 (b) avec l'exemple du *trans*-polyacétylène.

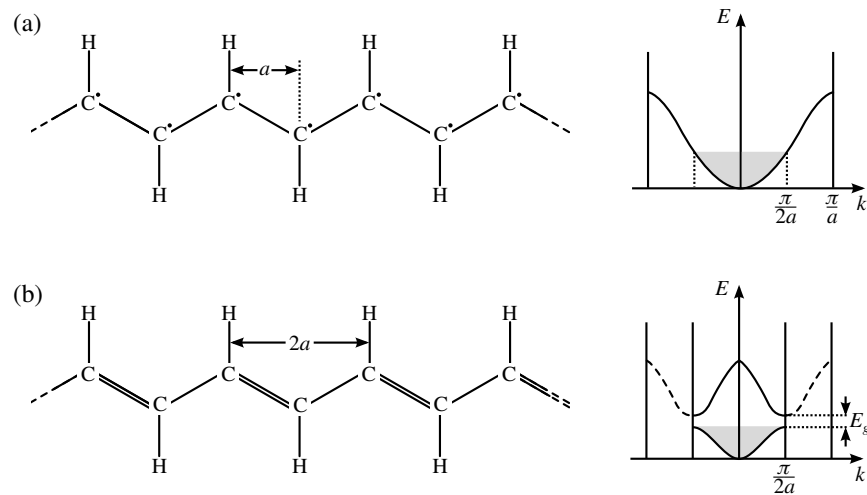


FIGURE 2.4 Schéma des configurations du *trans*-polyacétylène et des structures de bandes correspondantes. (a) *trans*-polyacétylène ayant une périodicité a . La première zone de Brioullin est définie pour k allant de $-\pi/a$ à π/a . La bande π est remplie à moitié, soit de k allant de $-\pi/2a$ à $\pi/2a$. (b) *trans*-polyacétylène ayant une période $2a$. La première zone de Brioullin est définie pour k allant de $-\pi/2a$ à $\pi/2a$. La première bande complètement remplie est séparée de la seconde bande complètement vide par une bande interdite de largeur E_g .

La structure électronique des polymères semiconducteurs, principalement caractérisée par la bande interdite et les bandes π frontières à celle-ci, peut être étudiée de nombreuses façons expérimentales et théoriques.[44, 77] La largeur de la bande interdite des polymères diminue avec l'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes et du couplage interchaîne.[48, 78] Le transport des porteurs de charge est relié aux bandes π d'états délocalisés qui présentent une dispersion relativement importante. La dispersion des bandes π est plus élevée dans la direction des chaînes principales des polymères, car l'amplitude du recouvrement intrachaîne entre les orbitales p_z est deux ordres de

grandeur supérieure à celle du recouvrement interchaîne.[79] Cependant, le transport des porteurs de charge dans les polymères semiconducteurs diffère de celui dans les semiconducteurs cristallins inorganiques. Dans ces matériaux inorganiques, la rigidité du réseau tridimensionnel mène à de larges bandes de valence et de conduction, ce qui permet aux électrons et aux trous d'avoir des mobilités de l'ordre de 100 à 1000 cm^2/Vs . Dans les polymères π -conjugués, en raison du fort couplage électron-phonon, les porteurs de charge ne sont pas des électrons et des trous libres, mais sont des quasi-particules localisées, telles que des polarons et des bi-polarons, formées par le couplage entre les charges électriques et les déformations du réseau que celles-ci occasionnent. Cette localisation des porteurs de charge, amplifiée par le désordre des polymères semiconducteurs, mène à de faibles mobilités.[80]

Dans les systèmes amorphes, les porteurs de charge se déplacent sur des chaînes ininterrompues et sautent à de nouvelles chaînes lorsque des défauts de conjugaison sont rencontrés. Ce type de transport mène à de faibles mobilités de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} cm^2/Vs . Dans les systèmes cristallins, le couplage interchaîne permet aux porteurs de charge de se délocaliser sur plusieurs chaînes, ce qui facilite leur transport. Les mobilités observées dans ces systèmes peuvent alors atteindre 0,1 à 1 cm^2/Vs . [31] L'importance du recouvrement π interchaîne pour le transport de charges est mis de l'avant à l'aide de jonctions moléculaires. En effet, la conductivité d'une jonction moléculaire demeure la même, que celle-ci soit formée de molécules composées de deux unités reliées par couplage π ou formée de molécules conjuguées sur toute la longueur de la jonction.[81] De nombreux modèles sont développés pour décrire le transport dans les polymères semiconducteurs, tels que le modèle de sauts à distance variable (VRH) et le modèle de piégeage et relâche multiple (MTR). Cependant, aucun consensus sur le modèle à adopter n'est établi.[43]

La structure électronique du P3HT, qui est formée d'une chaîne principale de PT sur laquelle des chaînes latérales d'alkyles sont greffées, est similaire à celle du PT lorsque les chaînes principales de ces deux polymères ont la même géométrie.[82] Cette situation est présente pour les chaînes isolées et les couches minces amorphes de P3HT. La structure électronique du PT isolé fournit donc une bonne approximation de la structure électronique de ces systèmes de P3HT.[82–85] La figure 2.5 présente les structures de bandes de chaînes isolées de PT et de P3HT, calculées par DFT et par une méthode en employant des hamiltoniens effectifs d'électrons de valence (VEH). La figure 2.5 (a) présente uniquement les bandes de valence, c'est-à-dire les bandes sous le niveau de Fermi qui est représenté à la figure 2.5 (b) et (c) par des lignes pointillées. La comparaison entre les structures de bandes à la figure 2.5 (b) et (c) illustre clairement que les états frontières à la bande interdite du PT sont quasi indiscernables des états du P3HT. Cette correspondance entre les états frontières du PT et du P3HT est justifiée, car les fonctions d'ondes HOMO et LUMO du PT, présentées à la figure 2.6, sont centrées sur les chaînes principales des polymères. À plus basse énergie, les états centrés sur les chaînes latérales d'alkyles apparaissent dans la structure de bandes du P3HT et ne sont évidemment pas reproduits dans la structure de bandes du PT.

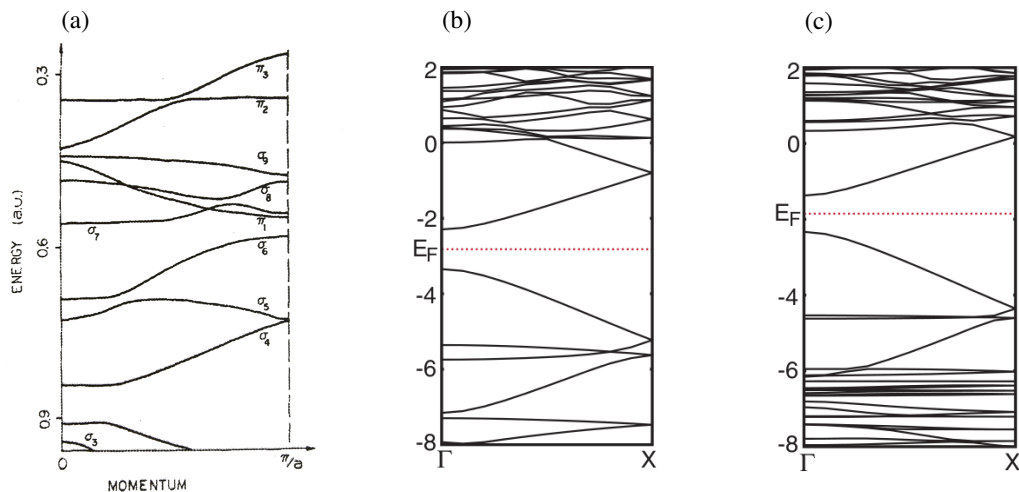


FIGURE 2.5 (a) Structure de bandes des états de valence du PT calculée par la méthode VEH.[83] (b) Structure de bandes du PT calculée par DFT. Le point X correspond à $k = \pi/2a$. [82] (c) Structure de bandes du P3HT calculée par DFT.[82] Figures adaptées avec permission.

Les bandes de la figure 2.5 (a) semblent différentes de celles de la figure 2.5 (b) en raison de la symétrie de type *screw axis* (2_1) liant deux monomères consécutifs de la chaîne de PT. En effet, la structure de bande en (a) est obtenue en considérant un seul monomère de thiophène par cellule de base alors que la structure de bande en (b) est calculée pour une cellule de base contenant deux monomères de thiophène, ce qui replie les bandes dans une zone de Brillouin deux fois plus petite. Il est possible de déplier les bandes de la figure 2.5 (b) autour du point X correspondant à $k = \pi/2a$ à la figure 2.5 (a), c'est-à-dire de tracer un graphique dans la direction Γ -X- Γ' en plaçant à Γ les états symétriques par rapport à la symétrie *screw axis* et à Γ' les états antisymétriques.[77, 86] La structure de bandes ainsi dépliée devient presque identique à celle de la figure 2.5 (a).

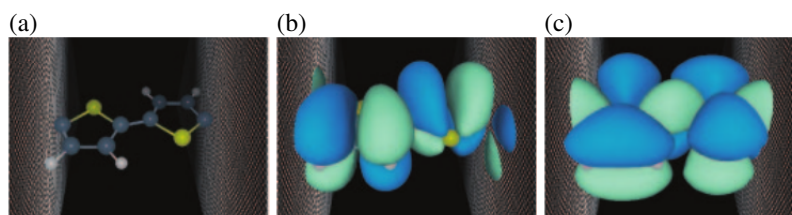


FIGURE 2.6 (a) Structure d'une cellule de base de PT. (b) Fonction d'onde HOMO du PT (c) Fonction d'onde LUMO du PT. Figure adaptée avec permission.[82] Copyright 2006 The Japan Society of Applied Physics.

La structure électronique du P3HT cristallin est quelque peu différente de celle des chaînes isolées en raison de l'empilement π des chaînes. Les positions énergétiques des orbitales frontières sont déterminées expérimentalement par des études de voltamétrie cyclique. Cependant, la position

exacte de ces niveaux électroniques varie avec la microstructure du système. De façon générale, le niveau HOMO se situe entre -5,0 et -5,2 eV alors que le niveau LUMO se situe entre -3,15 et -3,75 eV.[87–90] Les propriétés de cette structure électronique sont aussi étudiées à l’aide de transistors à effet de champ formés de couches minces de rrP3HT. La structure électronique des domaines cristallins présents dans la région active de ces transistors est alors étudiée en considérant la mobilité des porteurs de charge pour différentes conditions de transport. Cependant, l’évaluation de la mobilité à partir des courbes caractéristiques des transistors est complexifiée par la nature percolative du transport dans les couches minces polycristallines. De plus, l’impact sur le transport des joints de grains et de l’orientation entre les domaines cristallins est mal défini.[50]

L’étude de Sirringhaus *et al.* a démontré, à l’aide de transistors, que la mobilité des porteurs de charge dans les couches minces de rrP3HT augmente de trois ordres de grandeur lorsque ces porteurs peuvent voyager dans la direction de l’empilement π en plus de la direction des chaînes principales du polymère. [31] Cette observation de transport bidimensionnel met en évidence l’importance des interactions π interchaînes dans le P3HT cristallin qui mènent à la délocalisation additionnelle des orbitales frontières dans la direction de l’empilement π . La dispersion des bandes dans la direction des chaînes principales et la direction de l’empilement π , visible sur la structure de bande du P3HT cristallin présentée à la figure 2.7, témoigne de la délocalisation de ces états. La délocalisation bidimensionnelle des polarons dans les domaines cristallins du P3HT est confirmée par les études de spectroscopie en modulation de charges (CMS). Dans ces études, des transitions qui sont interdites aux polarons confinés à une seule chaîne sont observées.[43, 91] La figure 2.7 illustre aussi que la dispersion des bandes dans la direction des chaînes principales (Γ -J) est plus importante que leur dispersion dans la direction de l’empilement π (Γ -J’). Cette différence de dispersion indique que la mobilité des porteurs est plus élevée dans la direction des chaînes principales. Cependant, dans les dispositifs expérimentaux, la conductivité est plus importante dans la direction de l’empilement π que dans la direction des chaînes principales de P3HT,[79] car la longueur finie des chaînes de P3HT ainsi que les défauts de conjugaison limitent la mobilité des porteurs de charge le long des chaînes.[75, 92]

2.1.3 Propriétés optiques

Les polymères semiconducteurs ont habituellement des coefficients d’absorption élevés de l’ordre de 10^7 m^{-1} dans le spectre visible.[93–95] De plus, la bande interdite optique est réduite lorsque la longueur de conjugaison des chaînes et les interactions interchaînes dans la direction de l’empilement π sont maximisées.[33] Dans ces matériaux, la photo-excitation du système promeut un électron d’une orbitale π à une orbitale π^* . Ce processus génère un exciton, c’est-à-dire une paire électron-trou liée par les forces de Coulomb. À cause de la localisation des charges et de la faible constante diélectrique des matériaux organiques,[21] l’énergie de liaison de Coulomb entre l’électron

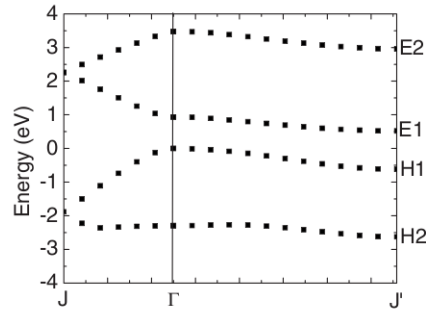


FIGURE 2.7 Structure de bandes du P3HT cristallin. Le niveau de Fermi est situé à une énergie de 0 eV. J et J' sont respectivement les directions des chaînes principales et de l'empilement π du P3HT. [75]

et le trou d'un exciton est élevée, de l'ordre de 0,5 à 1,0 eV.[24, 96] De plus, en raison des règles de sélection des transitions électroniques, les excitons photogénérés sont des singulets ayant une durée de vie d'environ 1 ns.[93]

Les propriétés des excitons photogénérés dans les polymères semiconducteurs sont étudiées à l'aide des spectres d'absorption et d'émission. Les transitions électroniques dans les polymères π -conjugués modifient la géométrie des systèmes en raison du fort couplage électron-phonon existant dans ces matériaux.[97] Les excitons sont donc localisés dans ces systèmes. Dans les systèmes amorphes, les excitons se localisent sur de courts segments conjugués de chaînes individuelles et forment des excitons intrachaînes.[98, 99] Dans les systèmes cristallins, les excitons peuvent s'étendre sur plusieurs chaînes de polymère et former des excitons interchaînes.[43, 100]

Les transitions électroniques sont donc couplées aux transitions vibrationnelles des systèmes, ce qui se reflète dans les spectres d'absorption et d'émission. L'absorption se fait vers n'importe quel état vibrationnel de l'état électronique final, alors que l'émission se fait à partir du plus bas état vibrationnel de l'état électronique excité. Selon le modèle de Franck-Condon, la probabilité de transition vibronique entre deux états dépend du recouvrement entre leurs états vibrationnels selon le paramètre de Huang-Rhys.[101, 102] Les spectres d'absorption et d'émission permettent aussi d'étudier le degré d'ordre local dans les polymères semiconducteurs. En effet, le spectre d'absorption d'un polymère représente toutes les microstructures présentes dans le système alors que le spectre d'émission représente les microstructures les plus stables, car les photoexcitations diffusent vers ces régions de basse énergie.[43]

Dans le cas du rrP3HT, la première excitation neutre du système et l'influence de la microstructure sur cette excitation sont encore peu connues. La spectroscopie Raman permet d'affirmer qu'un seul mode de phonons, l'étirement symétrique du lien C=C à une énergie de 0,18 eV,[103] est couplé aux transitions électroniques.[102] De plus, lorsque le rrP3HT est en solution à de faibles

concentrations, c'est-à-dire lorsqu'il ne forme pas de microdomaines cristallins, le modèle de Franck-Condon explique l'intensité relative de chacune des transitions dues aux excitons intrachânes observées dans les spectres d'absorption et d'émission. Cependant, dans les solutions à plus haute concentration de rrP3HT ainsi que dans les couches minces, de nouvelles composantes à plus faibles énergies apparaissent dans les spectres d'absorption et d'émission. Ces nouvelles composantes, illustrées à la figure 2.8, sont dues à l'augmentation de l'ordre local dans le système et à la formation de microdomaines cristallins. Dans les spectres d'absorption et d'émission, l'intensité des pics 0-0, c'est-à-dire la probabilité de transition entre deux états électroniques étant chacun dans leur mode vibrationnel fondamental, est trop faible pour être expliquée par le modèle de Frank-Condon.

Les spectres d'absorption et d'émission du rrP3HT à l'état solide sont généralement expliqués par le modèle d'agrégat-H en régime de faible couplage interchaîne.[104] Un agrégat-H est un assemblage unidimensionnel de molécules ou d'oligomères dont le moment dipolaire de transition de chacun des constituants est aligné perpendiculairement à l'assemblage. Dans un agrégat-H, les molécules sont donc empilées face à face.² Les agrégats-H sont en régime de faible couplage lorsque l'énergie de couplage excitonique interchaîne est plus faible que l'énergie de relaxation vibrationnelle, ce qui mène à la formation de bandes vibroniques. Malgré la courte distance interchaîne dans la direction de l'empilement π , ce régime est atteint dans les polymères à l'état solide lorsque la longueur de conjugaison des chaînes est suffisamment grande. En effet, il est démontré théoriquement [105] et expérimentalement [106] que l'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes de polymère entraîne une diminution du couplage excitonique.

Les transitions électroniques ayant lieu dans les agrégats-H suivent des règles de sélection illustrées dans le médaillon de la figure 2.8. L'absorption de photons se fait vers le haut des bandes vibroniques et l'émission se fait du plus bas état excité. De plus, dans les agrégats parfaitement ordonnés, la transition 0-0 est interdite pour les systèmes n'ayant qu'une molécule par cellule de base.[107] Cette règle s'étend aux systèmes possédant deux molécules par cellule de base lorsque le couplage excitonique entre la première et la seconde molécule de la cellule de base est identique au couplage entre la seconde molécule de la cellule de base et la première molécule de la cellule de base adjacente. Cette situation est obtenue par l'empilement π de chaînes de rrP3HT cristallin, car une symétrie C_2 relie la première chaîne à la seconde chaîne dans la cellule de base. La présence de désordre dans les agrégats relaxe les règles de sélection, ce qui fait que la transition 0-0 peut être observée avec une faible intensité. Le spectre d'émission du rrP3HT à l'état solide est donc composé du pic 0-0, permis uniquement par le désordre du système, suivi des pics de la progression vibronique respectant les intensités relatives établies par le modèle de Franck-Condon.[108]

2. Dans les polymères, une section de chaîne comprise entre deux défauts de conjugaison est considérée comme un oligomère.

Le modèle d'agrégats-H en régime de faible couplage interchaîne explique aussi la dépendance en température des spectres d'absorption et d'émission du rrP3HT à l'état solide. En effet, l'augmentation de température, qui cause une augmentation du désordre, mène à une augmentation de l'intensité relative de la transition 0-0 en raison de la relaxation des règles de sélection. L'augmentation de température décale également les spectres vers le bleu à cause de la réduction de la longueur de conjugaison des chaînes.[109] Bref, l'analyse des spectres d'absorption et d'émission des couches minces de rrP3HT permet de caractériser la microstructure et l'ordre dans les systèmes, car, selon le modèle d'agrégats-H, le rapport d'intensité entre les transitions 0-0 et 0-1 est une mesure du désordre des systèmes. La transition vibronique 0-1 correspond à une transition entre deux états électroniques, le premier étant dans son mode vibrationnel fondamental et le second étant son premier mode vibrationnel excité.

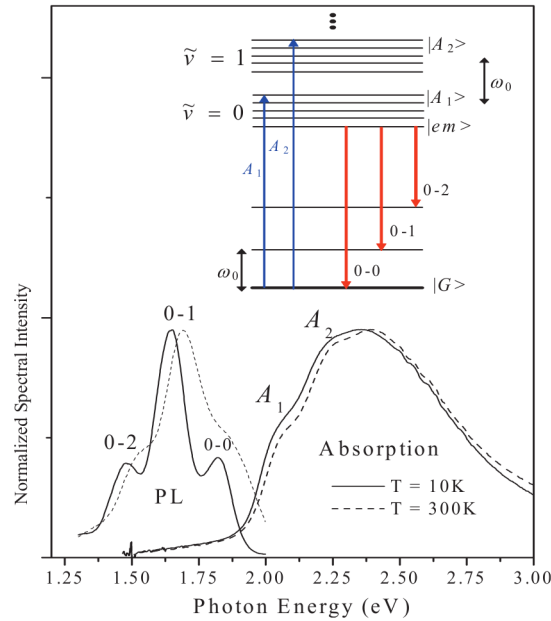


FIGURE 2.8 Spectre d'absorption et d'émission du rrP3HT à l'état solide. Le médaillon schématise les niveaux énergétiques d'un agrégat-H en régime de faible couplage interchaîne. Figure reproduite avec permission.[109]

Les excitons singulets photogénérés dans les semiconducteurs organiques diffusent dans le système avant de se recombiner ou de se dissocier en quasi-particules, telles que les polarons et les bipolarons. Dans les polymères π -conjugués, la longueur de diffusion des excitons est de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres.[110, 111] Dans les couches minces de rrP3HT, la longueur de diffusion expérimentale des excitons est d'environ 4 nm,[112] alors que la longueur théorique calculée à partir du modèle d'agrégats-H est de 15 nm.[109] La longueur de diffusion théorique est plus grande que les longueurs mesurées expérimentalement, car seule la diffusion à

l'intérieur d'un domaine d'empilement π bidimensionnel est considérée par le modèle d'agrégats-H. Expérimentalement, les excitons doivent aussi diffuser d'un domaine cristallin à un autre, car les couches minces sont composées de nombreux domaines d'empilement π orientés aléatoirement.

Les excitons singulets photogénérés peuvent aussi se transformer en excitons triplets. Les excitons triplets sont environ 0,7 eV plus stables que les singulets et possèdent une durée de vie pouvant atteindre les millisecondes.[113] Cette transformation singulet-triplet survient par une conversion intersystème possible grâce au couplage spin-orbite qui mène à un mélange des fonctions d'ondes de l'état singulet et de l'état triplet.[114] La conversion intersystème singulet-triplet des excitons est minimisée par la planarité et les grandes longueurs de conjugaison des polymères, car ces deux paramètres délocalisent les excitons singulets et réduisent le couplage spin-orbite.[114] Dans les systèmes de P3HT, cette réduction de la conversion intersystème est observée lorsque les excitons singulets intrachaînes deviennent des excitons singulets interchaînes. En effet, la signature des excitons triplets est observée par de nombreuses techniques de spectroscopie, telles que la spectroscopie d'absorption en régime transitoire femtoseconde dans le proche infrarouge [115] et la spectroscopie de photoabsorption en onde continue,[116] pour des couches minces amorphes formées de raP3HT alors qu'elle est absente pour les couches minces formées de microdomaines cristallins de rrP3HT. Le couplage interchaîne π - π permet donc de réduire la conversion des excitons singulets en excitons triplets, ce qui est favorable pour certains dispositifs électroniques, tel que décrit à la sous-section 2.3.1 pour les cellules photovoltaïques organiques.

2.2 Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque permet de produire de l'énergie sous la forme d'un courant et d'un potentiel électrique directement à partir de photons. Cet effet a lieu dans les cellules photovoltaïques lorsque les trois étapes suivantes sont franchies. Premièrement, les photons doivent être absorbés par un matériau qui passe de son état fondamental à un état excité. Deuxièmement, l'état excité du matériau doit mener à au moins un porteur de charge libre négatif et un porteur de charge libre positif. Troisièmement, les porteurs de charge libres doivent pouvoir rejoindre leur électrode respective, soit l'anode pour les charges positives et la cathode pour les charges négatives. Les charges peuvent alors voyager dans un circuit électrique externe et fournir un travail électrique. Dans les semiconducteurs inorganiques, les deux premières étapes sont combinées, car l'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite optique génère une paire de porteurs de charge libres par une transition électronique entre la bande de valence et la bande de conduction. Dans les semiconducteurs organiques, les deux premières étapes sont distinctes, car la transition électronique engendrée par l'absorption d'un photon crée un exciton.[76] L'efficacité de chacune de ces étapes influence l'efficacité globale de la cellule photovoltaïque qui est définie par le

rapport entre la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance lumineuse atteignant la surface du dispositif.[117] La puissance lumineuse atteignant une cellule photovoltaïque sur toute la gamme des fréquences dépend de nombreux facteurs, tels que la latitude, l'heure de la journée et les conditions atmosphériques. Selon le standard AM1.5D,[118] la puissance moyenne solaire à la surface de la Terre est de 1000 W/m^2 en considérant les longueurs d'ondes de 280 à 4000 nm.

La puissance électrique produite par les cellules photovoltaïques sous illumination peut être déterminée à partir de leur courbe de caractéristique I-V en prenant le produit du potentiel V et du courant I . La figure 2.9 schématise la caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque typique dans l'obscurité et sous illumination. Dans ce schéma, le courant et le potentiel sont positifs lorsque le courant entre par l'anode qui est à un plus haut potentiel que la cathode. Avec cette convention, un dispositif électrique consomme de l'énergie lorsque le courant et le potentiel sont de même signe alors qu'il en génère lorsque le courant et le potentiel sont de signe opposé. La caractéristique I-V d'une cellule solaire dans l'obscurité ressemble à celle d'une simple diode et le dispositif consomme de l'énergie. Sous illumination, la photogénération de porteurs de charge déplace la courbe I-V dans le 4^e cadran et la cellule solaire produit de l'énergie électrique. Trois quantités définissent la caractéristique I-V des cellules photovoltaïques, soit le courant en court-circuit (I_{sc}), le potentiel en circuit ouvert (V_{oc}) et le facteur de remplissage (FF). Une cellule photovoltaïque idéale fournirait un courant constant égal à I_{sc} jusqu'à ce que le potentiel V_{oc} soit atteint, ce qui produirait une puissance maximale $I_{sc}V_{oc}$. Cependant, puisque la caractéristique I-V d'un dispositif réel ne suit pas la courbe idéale, la puissance maximale réelle n'est qu'une fraction, définie par le facteur de remplissage FF , de la puissance maximale idéale. À la figure 2.9, la puissance maximale de la cellule réelle est représentée par le rectangle ombragé alors que la puissance maximale de la cellule idéale est symbolisée par le rectangle délimité par des lignes pointillées.

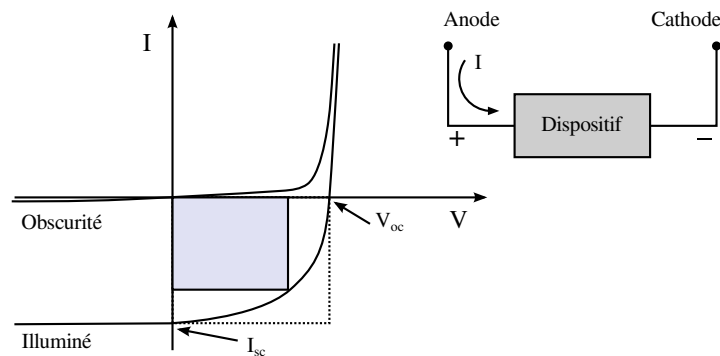


FIGURE 2.9 Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque typique dans l'obscurité et sous illumination. Le rectangle ombragé représente la puissance maximale d'une cellule photovoltaïque réelle alors que le rectangle délimité par des lignes pointillées représente la puissance maximale d'une cellule photovoltaïque idéale. La convention de signe pour le courant et le potentiel d'un dispositif électronique est donnée en médaillon.

L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques, qui est le plus important paramètre des dispositifs, est donnée par l'équation (2.1). À cette équation, $P_{elect.}$ et P_{photon} sont respectivement la puissance électrique fournie par la cellule et la puissance des photons atteignant la cellule. Cette efficacité peut être augmentée en améliorant les différentes étapes du processus photovoltaïque afin d'accroître la valeur des termes au numérateur de l'équation (2.1). L'efficacité combinée des étapes du processus photovoltaïque définit l'efficacité quantique externe (EQE). La EQE correspond à la fraction des photons incidents d'une certaine longueur d'onde qui sont convertis en porteurs de charge collectés aux électrodes de la cellule photovoltaïque opérée en court-circuit.

$$\eta = \frac{P_{elect.}}{P_{photon}} = \frac{FF \cdot (I_{sc}V_{oc})}{P_{photon}}. \quad (2.1)$$

L'efficacité de conversion d'énergie maximale pouvant être atteinte par une cellule photovoltaïque organique est souvent considérée comme étant la limite de Shockley-Queisser. Cette limite, établie pour une cellule solaire inorganique à jonction PN, tient en compte de nombreux facteurs, le plus important étant les pertes engendrées par le spectre d'absorption de la région active.[119] En effet, les photons d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite optique ne peuvent pas être absorbés, alors que l'énergie des photons absorbés qui est supérieure à la largeur de la bande interdite optique est dissipée en pertes thermiques dans le dispositif.

Il est important de noter que la limite de Shockley-Queisser doit être modifiée pour les cellules photovoltaïques organiques, car dans ces dispositifs la bande interdite optique ne correspond pas à la bande interdite de transport. En effet, les photons sont absorbés dans un matériau puis les porteurs de charge libres sont transportés dans deux matériaux. Cette configuration, qui permet la dissociation des excitons, cause aussi une diminution du V_{oc} des dispositifs. L'efficacité maximale pouvant être atteinte par une cellule photovoltaïque organique utilisant du rrP3HT comme donneur est légèrement supérieure à 15 %. Cette valeur est calculée à l'aide de la limite de Shockley-Queisser en considérant une largeur de bande interdite de 1,85 eV, une bande d'absorption de 300 nm, une diminution de V_{oc} de 0,2 V et une EQE de 80 %.[93]

2.3 Cellules photovoltaïques organiques

Les propriétés semiconductrices des polymères π -conjugués, associées à leurs propriétés mécaniques, font de ces matériaux un choix prometteur pour le développement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques. Les premières cellules photovoltaïques organiques étaient formées d'une couche mince d'un semiconducteur organique comprise entre deux électrodes.[120] Ces deux électrodes possèdent un travail de sortie différent afin de produire un champ électrique dans la

région active du dispositif pour séparer les porteurs de charge. Cependant, l'énergie des excitons photogénérés dans les semiconducteurs organiques est trop élevée pour que le champ électrique induit par les électrodes asymétriques du dispositif soit suffisant pour dissocier ces excitons en porteurs de charge libres. Dans cette première génération de dispositifs, les excitons peuvent uniquement se dissocier thermiquement ou en atteignant une des deux électrodes.[93] Étant donné l'énergie de liaison élevée et la courte longueur de diffusion des excitons dans les matériaux organiques, ces deux processus de dissociation sont peu efficaces. Les cellules photovoltaïques organiques de première génération possèdent donc une efficacité de conversion d'énergie largement inférieure à 1 %, car une grande proportion des excitons photogénérés se recombinent et ne participent pas au processus photovoltaïque.[121]

L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques a été grandement améliorée par l'utilisation d'un second matériau organique dans la région active afin de faciliter la dissociation des excitons. La région active de la seconde génération de cellules photovoltaïques organiques est formée d'une hétérojonction bicouche entre un donneur et un accepteur d'électrons.[122] Un accepteur fortement électronégatif est choisi afin de fournir l'énergie nécessaire à la dissociation des excitons photogénérés dans le donneur. Cette dissociation se fait aux interfaces donneur-accepteur par le transfert de l'électron de l'exciton du donneur vers l'accepteur. Ce mécanisme de dissociation est très efficace par rapport à la recombinaison des excitons et se traduit par un transfert de charge ultrarapide, de l'ordre de 100 fs, aux interfaces entre les polymères π -conjugués et les fullerènes (C_{60}).[13] Suite à un transfert de charge, l'électron et le trou, dans leur couche respective, demeurent faiblement liés par les forces de Coulomb. Le champ électrique induit par les électrodes est alors suffisamment élevé pour dissocier cette paire électron-trou.

En raison de la différence d'ordre de grandeur entre l'épaisseur nécessaire à l'absorption de la lumière incidente et la longueur de diffusion des excitons photogénérés, l'efficacité de conversion d'énergie de cette deuxième génération de dispositifs n'atteint qu'environ 1 %.[122] En effet, la couche du donneur doit avoir une épaisseur d'au moins 100 nm afin d'absorber la majorité des photons incidents, alors que la longueur de diffusion des excitons dans ces matériaux est de l'ordre de 10 nm. Une grande proportion des excitons photogénérés à travers la couche du donneur se recombine donc avant d'atteindre l'interface de l'hétérojonction et ne complète pas le processus photovoltaïque.

La troisième génération de dispositifs, qui forme l'état de l'art des cellules photovoltaïques organiques, règle la principale lacune de la seconde génération par l'utilisation d'une région active formée d'une hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur.[29] Le contrôle de la microstructure de cette hétérojonction volumique est primordial pour obtenir des cellules photovoltaïques organiques atteignant la meilleure efficacité de conversion d'énergie observée pour ces dispositifs, soit 8,3 %.[42] Dans les sous-sections suivantes, une revue de littérature portant sur la troisième

génération de cellules photovoltaïques organiques est effectuée. Les différentes étapes du processus photovoltaïque ayant lieu dans les hétérojonctions volumiques sont détaillées en mettant de l'avant les caractéristiques influençant l'efficacité des dispositifs ainsi que les pistes poursuivies pour améliorer cette efficacité. De plus, les caractéristiques spécifiques aux hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de PCBM, deux matériaux archétypes utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques, sont abordées.

2.3.1 Processus photovoltaïque organique

Les dispositifs de troisième génération emploient une hétérojonction volumique entre le donneur et l'accepteur afin de maximiser l'efficacité du processus photovoltaïque organique. Dans une hétérojonction volumique, les interfaces donneur-accepteur se retrouvent dans tout le volume de la région active. La majorité des excitons peut alors atteindre une interface donneur-accepteur et se dissocier lorsque les tailles des domaines du donneur et de l'accepteur sont de l'ordre de la longueur de diffusion des excitons. Cependant, cette configuration de la région active complexifie le transport des porteurs de charge libres qui doivent voyager jusqu'aux électrodes dans leur phase respective de l'hétérojonction volumique. L'épaisseur et la microstructure de la région active doivent alors être optimisées afin d'absorber la majorité des photons incidents, d'assurer la dissociation de la majorité des excitons et de garantir le transport efficace des porteurs de charge libres.

Toutes les étapes du processus photovoltaïque dans les matériaux organiques, soit l'absorption de photons générant des excitons, la diffusion des excitons, la dissociation des excitons, le transport des porteurs de charge libres ainsi que la collecte des porteurs aux électrodes, sont illustrées à la figure 2.10. L'efficacité totale du processus photovoltaïque, soit la EQE, est obtenue en combinant l'efficacité de chacune de ces étapes. La figure 2.10 schématise les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur présents à chacune des interfaces de l'hétérojonction volumique. Il est à noter que le caractère percolatif du transport des porteurs de charge libres n'est pas représenté par cette figure.

Absorption de photons et génération d'excitons

La première étape du processus photovoltaïque à franchir, l'absorption de photons générant des excitons fortement liés, se déroule principalement dans le matériau donneur.[76, 120] Le spectre d'absorption d'une cellule photovoltaïque organique est donc directement relié aux spectres d'absorption des polymères semiconducteurs employés comme donneurs. Les coefficients d'absorption élevés des polymères semiconducteurs permettent d'obtenir une très bonne efficacité d'absorption à l'aide de couches actives de seulement 100 à 300 nm d'épaisseur.[93] Cette efficacité, notée η_A à la figure 2.10, dépend de l'épaisseur de région active pouvant être utilisée sans pénaliser le transport

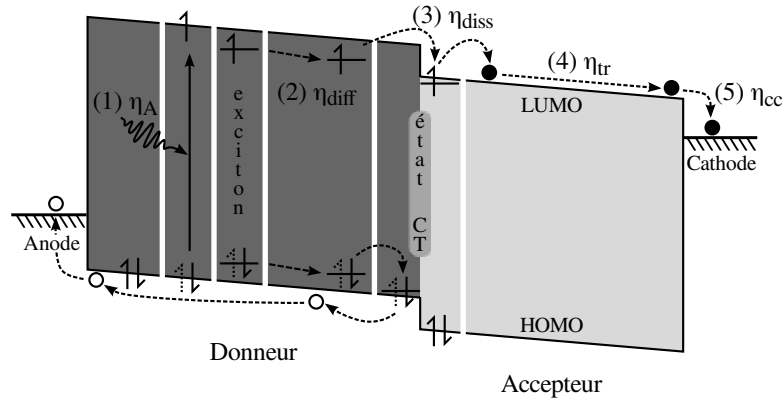


FIGURE 2.10 Schéma du processus photovoltaïque organique. Les niveaux d'énergie du donneur et de l'accepteur sont illustrés pour chacune des étapes suivantes : (1) absorption d'un photon et génération d'un exciton ; (2) diffusion de l'exciton dans le donneur ; (3) dissociation de l'exciton à une interface donneur-accepteur à l'aide d'un état CT intermédiaire ; (4) transport des porteurs de charge libres dans leur phase respective ; (5) collecte des porteurs aux électrodes.

des porteurs de charge. De plus, dans les dispositifs réels, l'efficacité d'absorption des photons ne peut pas atteindre 100 %, car la région active est incluse entre de nombreuses couches de matériaux ayant des indices de réfraction différents. Une portion des photons incidents sont donc réfléchis aux interfaces entre ces couches avant même d'atteindre la région active.[15]

Diffusion des excitons

La seconde étape du processus photovoltaïque est la diffusion des excitons dans le donneur vers une interface donneur-accepteur. L'efficacité de cette étape, notée η_{diff} à la figure 2.10, dépend du rapport entre la distance moyenne devant être parcourue par les excitons singulets pour atteindre une interface donneur-accepteur et la longueur de diffusion de ces excitons. Pour participer au processus photovoltaïque, les excitons singulets doivent atteindre une interface donneur-accepteur avant de se recombiner ou avant de se convertir en excitons triplets. En effet, les excitons triplets ne peuvent généralement pas se dissocier en porteurs de charge libres dans les cellules photovoltaïques organiques, car leur niveau d'énergie est généralement trop bas par rapport aux niveaux d'énergies des accepteurs utilisés.[21] Une microstructure cristalline pour le donneur est donc à favoriser, car elle facilite la diffusion des excitons et réduit la probabilité de conversion intersystème singulet-triplet.[114, 115]

Dissociation des excitons

La troisième étape du processus est la dissociation des excitons singulets aux interfaces donneur-accepteur par le transfert des électrons du donneur vers l'accepteur. Avant leur dissociation complète, les excitons passent par un état de transfert de charge (état CT) qui correspond à un état excitonique pour lequel l'électron et le trou, toujours liés, se trouvent de part et d'autre de l'interface donneur-accepteur.[28] L'efficacité de dissociation des excitons, notée η_{diss} à la figure 2.10, dépend de la paire donneur-accepteur employée.

La position des niveaux d'énergie du donneur par rapport à ceux de l'accepteur doit permettre aux électrons des excitons de gagner suffisamment d'énergie lors de leur passage du donneur à l'accepteur pour vaincre l'énergie de liaison des excitons et atteindre l'état CT. Selon la règle empirique, il semble qu'afin d'assurer la dissociation efficace des excitons, le niveau d'énergie de la LUMO du donneur doit être au moins 0,3 eV au-dessus du niveau d'énergie de la LUMO de l'accepteur.[12, 34, 123] Cependant, la différence d'énergie entre les LUMO ne doit pas être excessive, car cette situation réduirait la valeur de V_{oc} qui est directement proportionnelle à la différence d'énergie entre la LUMO de l'accepteur et la HOMO du donneur selon l'équation :

$$V_{oc} \propto \frac{1}{e} \left(|E_{\text{HOMO}}^{\text{donneur}}| - |E_{\text{LUMO}}^{\text{accepteur}}| \right). \quad (2.2)$$

La dissociation finale des excitons dans l'état CT grâce au champ électrique induit par les électrodes est favorisée par une couche dipolaire permanente présente aux interfaces donneur-accepteur. De nombreuses études expérimentales [124, 125] et théoriques [126, 127] démontrent la présence de cette couche dipolaire aux interfaces donneur-accepteur organiques. La validité de la règle de Schottky-Mott, c'est-à-dire la règle selon laquelle les niveaux du vide de deux non-métaux s'alignent lorsque ceux-ci sont en contact, ne peut pas être présagée pour les matériaux organiques. À ces interfaces donneur-accepteur, la couche dipolaire peut être présente en raison de multiples facteurs, tels qu'un transfert de charge partiel ou total à l'état fondamental entre les deux phases organiques, une polarisation des nuages électroniques induite par l'asymétrie de la densité électronique entre le donneur et l'accepteur ou une discontinuité interfaciale du moment quadripolaire.[128]

Aux interfaces entre les polymères π -conjugués planaires et les C_{60} , rencontrées dans les hétérojonctions volumiques de rrP3HT- C_{60} , la discontinuité du moment quadripolaire est à l'origine de la couche dipolaire permanente. En effet, un quadripôle électrique est présent du côté du polymère π -conjugué, en raison de l'orbitale π qui engendre une densité de charge positive dans le plan de la chaîne principale du polymère et une densité de charge négative au-dessus et en dessous de ce plan, alors qu'aucun quadripôle électrique n'est présent du côté du C_{60} , en raison de sa symétrie et de sa couche électronique pleine.[129] De plus, l'importance de la discontinuité quadripolaire,

et par conséquent de la couche dipolaire d'interface, est plus marquée lorsque les orbitales π du donneur sont tournées vers l'interface. [128]

La couche dipolaire aux interfaces donneur-accepteur module l'alignement des bandes d'énergie de ces systèmes et assiste à la dissociation des excitons en stabilisant les charges de l'état CT de leur côté respectif des interfaces.[130] En effet, une barrière de potentiel supplémentaire est créée à l'interface donneur-accepteur lorsque le champ électrique provenant d'une paire électron-trou interagit avec la couche dipolaire.[28] Cette barrière de potentiel réduit grandement le taux de recombinaison des excitons dans l'état CT, c'est-à-dire le taux du transfert de retour des électrons vers le donneur qui mène à la formation d'excitons triplets finissant par se recombiner. La barrière de potentiel augmente donc l'efficacité de dissociation des excitons en rendant ce taux de recombinaison plusieurs ordres de grandeur inférieurs au taux de séparation des excitons dans l'état CT par le champ électrique des électrodes.[120, 131]

Transport des porteurs de charge libres

La quatrième étape du processus photovoltaïque dans les hétérojonctions volumiques organiques est le transport des porteurs de charge libres. Les porteurs doivent voyager de la position de dissociation des excitons jusqu'à leur électrode respective. Le transport des porteurs de charge, assuré par le champ électrique induit par les électrodes asymétriques, est effectué à travers le matériau donneur pour les charges positives et à travers le matériau accepteur pour les charges négatives. Étant donnée l'interpénétration des phases donneur et accepteur dans les hétérojonctions volumiques, les porteurs de charge doivent trouver un chemin percolatif continu dans leur sous-réseau afin d'atteindre les électrodes. De plus, le transport est limité par la recombinaison des porteurs de charge libres. Cette recombinaison est possible lorsque deux porteurs de charge opposée passent simultanément proches d'une même interface donneur-accepteur. Le transport des porteurs de charge dans les hétérojonctions volumiques organiques est donc complexe, car un caractère percolatif doit être ajouté au transport des porteurs de charge dans les polymères semiconducteurs qui est décrit à la section 2.1.2.

L'efficacité de cette étape, notée η_{tr} à la figure 2.10, est améliorée lorsque les mobilités des porteurs de charge sont augmentées. De plus, l'efficacité est optimale lorsque les mobilités des deux types de porteurs dans leur sous-réseau respectif sont du même ordre de grandeur, puisque cette condition évite l'accumulation de charges d'espace.[132] Les charges d'espace limitent le transport en créant un champ électrique s'opposant au champ électrique induit par les électrodes et en augmentant le taux de recombinaison des porteurs de charge libres.[12] Cette recombinaison est accentuée par les charges d'espace, car ces charges s'accumulent aux interfaces donneur-accepteur où elles peuvent se recombiner avec les porteurs de charge de plus haute mobilité.[133]

Collecte des porteurs de charge libres

La dernière étape du processus est la collecte des porteurs de charge libres aux électrodes. L'efficacité de cette étape, notée η_{CC} à la figure 2.10, dépend des interfaces métal-organique rencontrées aux électrodes. En première approximation, la différence entre le travail de sortie des électrodes et le potentiel d'ionisation du donneur ou l'affinité électronique de l'accepteur détermine le type de jonction obtenue entre la région active et les électrodes. Cependant, les interfaces métal-organique présentent des redistributions de la densité de charge et des modifications de la géométrie des systèmes, ce qui mène à la formation de couches dipolaires modulant l'alignement des bandes d'énergie.[124] L'amplitude des barrières d'injection des porteurs ne peut donc pas être déterminée simplement à l'aide des propriétés des matériaux isolés.[80]

L'importance de la couche dipolaire est illustrée à la figure 2.11. Cette figure schématise les niveaux d'énergie de jonctions de type Schottky en considérant ou non le décalage du niveau du vide à l'interface dû à la présence d'une couche dipolaire. Dans cet exemple, la barrière d'injection des porteurs négatifs allant du matériau organique au métal, causée par la courbure des bandes, est réduite lorsque la couche dipolaire est considérée.

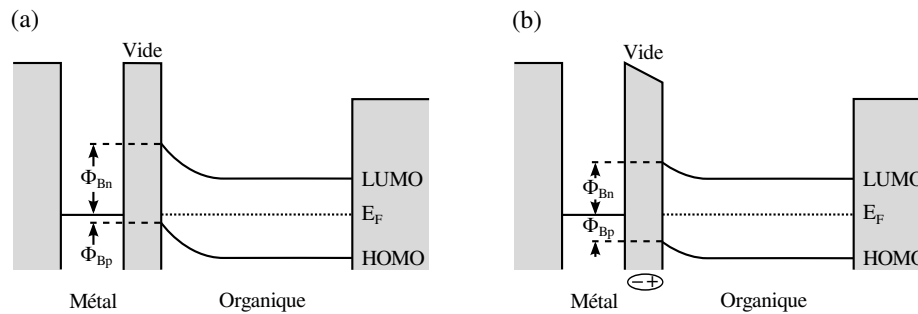


FIGURE 2.11 Schéma des niveaux d'énergie pour deux jonctions Schottky métal-organique. (a) Sans couche dipolaire. (b) Avec couche dipolaire. Dans ces deux schémas, Φ_{Bn} et Φ_{Bp} sont respectivement les barrières d'injection pour les porteurs négatifs et positifs.

2.3.2 Influence de la microstructure

Les hétérojonctions volumiques organiques formées d'une paire donneur-accepteur contiennent des domaines cristallins et amorphes de chacun des deux matériaux ainsi que des domaines amorphes contenant les deux matériaux. Le contrôle de la microstructure de ces systèmes, tant le contrôle de l'ordre local à l'intérieur de chacune des phases que le contrôle de la ségrégation entre les phases, permet d'optimiser l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques. En effet, les principales propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques mises de l'avant à la section

2.3.1, soit l'efficacité d'absorption des photons, la longueur de diffusion des excitons, la mobilité des porteurs de charge, le taux de dissociation des excitons et les taux de recombinaison des porteurs de charge, sont couplées les unes aux autres par l'intermédiaire de la microstructure.[134] Il est à noter que dans les hétérojonctions volumiques, l'ordre local de chacune des phases est influencé par l'importance de la ségrégation entre ces phases. En effet, l'augmentation de la ségrégation conduit à des domaines de phase d'une plus grande taille et d'une plus grande pureté, ce qui favorise une plus haute cristallinité à l'intérieur de ces domaines.[33]

Tout d'abord, la ségrégation de phase met directement en compétition l'efficacité de diffusion des excitons avec l'efficacité de transport des porteurs de charge libres. L'augmentation de la ségrégation de phase améliore l'efficacité du transport des porteurs de charge libres. En effet, la plus grande cristallinité des domaines augmente la mobilité des porteurs de charge et la plus grande taille des domaines facilite la percolation des porteurs. De plus, l'augmentation de la taille de domaines réduit le taux de recombinaison des porteurs de charge libres, car les rencontres entre les porteurs de charge opposée sont moins fréquentes.[12, 135] L'importance de la ségrégation entre les phases doit cependant être restreinte en raison de la longueur de diffusion limitée des excitons qui doivent se rendre aux interfaces donneur-accepteur. La cristallinité des phases augmente aussi la délocalisation des excitons, ce qui augmente l'efficacité d'absorption de la région active en décalant le spectre d'absorption vers le rouge [109] et facilite la dissociation de ces excitons aux interfaces donneur-accepteur en réduisant leur énergie de liaison et leur taux de recombinaison.[21] L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques est donc maximisée par l'optimisation de la ségrégation entre les phases afin de tirer profit de la délocalisation des excitons et du meilleur transport de charge dans des domaines cristallins de grandes tailles, tout en permettant la dissociation de la majorité des excitons photogénérés.[93]

L'optimisation de la microstructure de la région active des cellules photovoltaïques organiques améliore l'efficacité de conversion d'énergie des dispositifs en augmentant les valeurs de I_{sc} et de FF . En effet, l'augmentation de l'efficacité d'une ou plusieurs étapes du processus photovoltaïque se traduit directement par un accroissement du nombre de porteurs de charge atteignant les électrodes, ce qui se transpose en une augmentation du courant I_{sc} . L'augmentation de la mobilité des porteurs de charge améliore aussi la valeur de FF , car les porteurs de charge libres ont besoin d'un champ électrique interne moins important pour atteindre les électrodes. Alors, pour obtenir une même valeur de courant, le potentiel d'opération des dispositifs à haute mobilité des porteurs de charge est plus élevée. Finalement, l'augmentation de l'efficacité du transport de charges permet d'augmenter l'épaisseur de la région active afin d'absorber une plus grande proportion des photons incidents et ainsi augmenter la valeur de I_{sc} . Étant donné que l'épaisseur de la région active met en compétition l'efficacité d'absorption des photons avec l'efficacité de transport des porteurs de charge, il existe une épaisseur maximisant les efficacités combinées de ces deux étapes du processus photovoltaïque.[136] Ce phénomène est clairement observé à la figure 2.12

qui illustre, pour différentes mobilités des porteurs de charge positifs, la valeur calculée de I_{sc} en fonction de l'épaisseur de la région active.

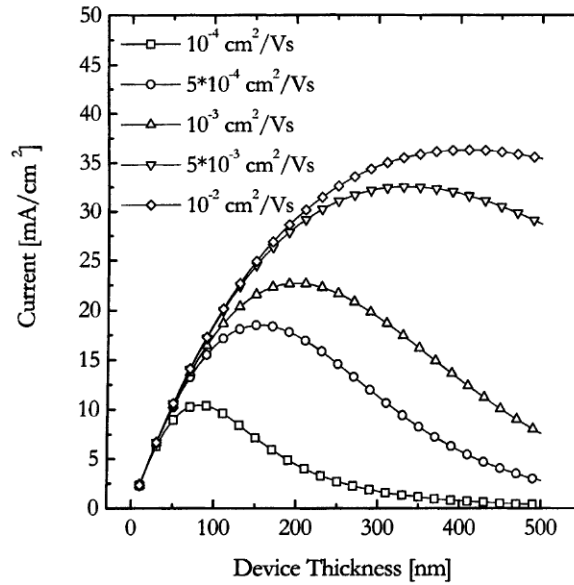


FIGURE 2.12 Courant de court-circuit d'une cellule photovoltaïque organique en fonction de l'épaisseur de la région active. Les courbes sont calculées pour différentes mobilités des porteurs de charge positifs. Figure reproduite avec permission.[136]

2.3.3 Stratégies de développement

Les cellules photovoltaïques organiques expérimentales à hétérojonction volumique sont formées par la déposition d'un mélange donneur-accepteur en solution sur une électrode transparente, puis en déposant une seconde électrode. L'efficacité de conversion d'énergie de ces dispositifs dépend fortement de la paire donneur-accepteur employée, du contrôle de la microstructure de la région active ainsi que du choix des électrodes utilisées. L'efficacité de ces dispositifs peut donc être améliorée en optimisant ces différents facteurs afin d'augmenter les valeurs de I_{sc} , de V_{oc} et de FF .

Choix de la paire donneur-accepteur

Les hétérojonctions volumiques les plus efficaces sont formées d'un polymère π -conjugué, jouant le rôle du donneur, et d'un dérivé du fullerène, jouant le rôle de l'accepteur. La recherche de nouvelles paires donneur-accepteur pouvant améliorer l'efficacité des dispositifs repose sur les deux principes

illustrés à la figure 2.13. Tout d'abord, la largeur de la bande interdite optique du donneur doit être minimisée afin d'absorber une plus grande portion du spectre solaire et d'augmenter la valeur de I_{sc} . [35] Par la suite, l'énergie d'ionisation du donneur doit être maximisée alors que l'affinité électronique de l'accepteur doit être minimisée dans le but d'augmenter la valeur de V_{oc} . [34, 137] Toutefois, l'affinité de l'accepteur doit demeurer suffisamment supérieure à celle du donneur afin d'assurer la dissociation des excitons. Ces deux principes sont partiellement en compétition, car la réduction de la bande interdite optique du donneur tend à réduire son énergie d'ionisation. Finalement, la paire donneur-accepteur doit être choisie de façon à ce que le contrôle de la microstructure de la région active des cellules photovoltaïques soit possible à l'aide de méthodes de fabrication compatible à la production à grande échelle et à faible coût.

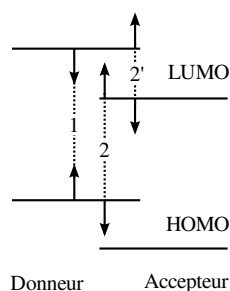


FIGURE 2.13 Schéma des niveaux électroniques à optimiser par le choix de la paire donneur-accepteur. (1) Réduction de la bande interdite optique du donneur. (2) Augmentation de l'énergie d'ionisation du donneur et réduction de l'affinité électronique de l'accepteur. (2') Maintien de la différence d'affinité électronique entre le donneur et l'accepteur.

Contrôle de la microstructure

L'importance de la ségrégation de phase dans les hétérojonctions volumiques organiques dépend de la tendance à l'autoassemblage de chacune des phases et de l'interaction entre les deux phases. La ségrégation entre les deux phases est due à la cristallisation du polymère π -conjugué qui repousse les fullerènes vers les régions interstitielles aux domaines cristallins. L'ampleur de ce processus, définissant la taille et la pureté des domaines du donneur et de l'accepteur, dépend donc principalement des propriétés du polymère π -conjugué et des paramètres de fabrication.

Les nombreux paramètres influençant la cristallinité des polymères π -conjugués déposés en couches minces ont été abordés à la section 2.1.1. Ces paramètres, tels que la masse moléculaire et le degré de régiorégularité, influencent aussi la microstructure des mélanges donneur-accepteur. Dans les hétérojonctions formées de rrP3HT et de PCBM, une augmentation de la masse moléculaire du rrP3HT augmente la taille et la cristallinité des domaines du rrP3HT. [138] Cependant, lorsque la masse moléculaire du rrP3HT devient trop élevée, l'encombrement des chaînes réduit la cristallinité

des domaines.[139] De plus, une augmentation du degré de régiorégularité du rrP3HT augmente la cristallinité de la phase du polymère.[32, 140] L'utilisation d'un polymère π -conjugué ayant un haut degré de régiorégularité ainsi qu'une masse moléculaire optimale permet donc d'améliorer l'efficacité des dispositifs en augmentant l'absorption des photons et la mobilité des porteurs de charge dans la phase du polymère.

Les paramètres de fabrication des hétérojonctions volumiques organiques influencent aussi grandement la microstructure, car les interactions intermoléculaires présentes dans ces systèmes sont relativement faibles.[141] De nombreux paramètres, tels que le choix du solvant, la vitesse d'évaporation, le ratio du mélange et les traitements thermiques, influencent la microstructure finale des hétérojonctions.

Premièrement, le choix du solvant utilisé lors du dépôt du mélange donneur-accepteur influence la taille des domaines de chacune de phase. Par exemple, les couches minces formées de MDMO-PPV et de PCBM possèdent des domaines d'une taille moyenne de 100 nm lorsque le toluène est utilisé comme solvant alors que la taille moyenne des domaines passe à 15 nm, soit le même ordre de grandeur que la longueur de diffusion des excitons, lorsque le solvant utilisé est du chlorobenzène.[142] Cette réduction de la taille des domaines, attribuée à la plus haute solubilité du PCBM dans le chlorobenzène que dans le toluène, améliore l'efficacité de diffusion des excitons.[30]

Deuxièmement, la microstructure de la région active est influencée par la vitesse d'évaporation du solvant. Dans les mélanges de rrP3HT et de PCBM, la cristallinité des domaines du polymère est supérieure lorsque le solvant s'évapore lentement que lorsqu'il est séché à grande vitesse, ce qui entraîne une plus grande mobilité des porteurs de charge positifs.[36, 41]

Troisièmement, le ratio massique entre le donneur et l'accepteur ainsi que la concentration totale du mélange influencent la ségrégation de phase dans les hétérojonctions volumiques.[30] Les meilleures efficacités pour les hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de PCMB, sont obtenues pour des ratios massiques d'approximativement 1:1 et des concentrations totales de l'ordre de 10 mg/mL.[33] Ces valeurs permettent de balancer la mobilité des porteurs de charge dans leur phase respective et ainsi éviter la formation de charges d'espace. Dans les systèmes formés de MEH-PPV et de PCBM, le ratio massique doit être de 1:4 pour optimiser l'efficacité des dispositifs, car le MEH-PPV repousse plus difficilement les fullerènes lors de sa cristallisation. L'ajout de différents additifs dans le solvant permet également le contrôle de la microstructure des hétérojonctions volumiques.[38, 39, 143]

Finalement, le recuit des régions actives suite à leur dépôt permet de moduler la microstructure des hétérojonctions en favorisant la ségrégation de phase.[40, 144] Dans les systèmes de rrP3HT et de PCBM, le recuit des régions actives à des températures d'environ 140°C optimise la ségrégation de phase et augmente la cristallinité du rrP3HT. En effet, le recuit des hétérojonctions permet

aux molécules de PCBM dispersées entre les chaînes de rrP3HT des domaines amorphes de diffuser. De nouveaux domaines de rrP3HT peuvent alors se cristalliser [135, 145] et les domaines de PCBM grandissent.[146] Une augmentation des efficacités d'absorption, de transport des porteurs de charge et de diffusion des excitons est observée pour les systèmes suite au recuit.[33, 37, 147]

L'importance des recuits sur l'efficacité d'absorption des hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de PCBM est clairement illustrée à la figure 2.14 qui compare le spectre d'absorption du rrP3HT à ceux des hétérojonctions soumises à différentes températures de recuit. Les spectres d'absorption des hétérojonctions se décalent vers le rouge lorsque la température de recuit augmente, ce qui est un signe d'une plus grande cristallinité des domaines de rrP3HT. Ce phénomène améliore donc le recouvrement entre les spectres d'absorption des hétérojonctions et le spectre d'émission solaire.[147]

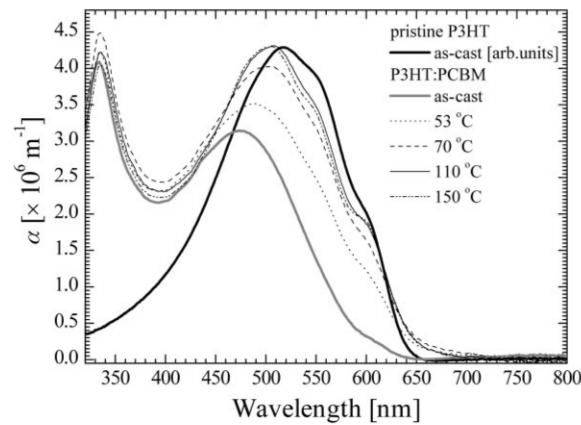


FIGURE 2.14 Spectre d'absorption de couches minces de rrP3HT-PCBM en fonction de la température de recuit. Les caractéristiques du spectre d'absorption du rrP3HT cristallin sont retrouvées par les couches minces de rrP3HT-PCBM lorsque la température de recuit augmente. Figure reproduite avec permission.[147]

Choix des électrodes

L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques dépend aussi du choix des électrodes. De nouvelles électrodes possédant de plus hauts ainsi que de plus bas travaux de sortie sont recherchées afin de former des contacts ohmiques avec de nouvelles paires donneur-accepteur. Idéalement, ces électrodes transparentes doivent être moins dispendieuses que les électrodes d'oxyde d'indium-étain (ITO) présentement utilisées.[21] La qualité finale des contacts électriques dépend de la configuration des interfaces métal-organique. De plus, la qualité de ces

contacts électriques peut être améliorée dans certains systèmes, par l'utilisation de monocouches autoassemblées aux interfaces métal-organique.[80]

La génération efficace de photocourant dans les hétérojonctions volumiques requiert aussi des électrodes sélectives, c'est-à-dire des électrodes qui permettent la collecte d'un type de porteur tout en bloquant l'autre type de porteur. Cette sélectivité des électrodes peut être atteinte en déposant des couches sélectives aux électrons ou aux trous de part et d'autre de la région active. Par exemple, des couches de poly(3,4-éthylènedioxythiophène) : polystyrène sulfonate (PEDOT : PSS) et de fluorure de lithium (LiF) peuvent être utilisées pour bloquer respectivement les porteurs négatifs et les porteurs positifs.[14, 37] La sélectivité des électrodes peut aussi être obtenue en tirant profit de la ségrégation de phase verticale ayant lieu dans les hétérojonctions volumiques formées de polymères π -conjugués et de PCBM. En effet, le courant de fuite des porteurs négatifs (positifs) vers l'anode (cathode) peut être limité en positionnant une région à plus haute concentration de domaines de donneur (accepteur) proche de cette électrode.[148] Lors des dépôts des mélanges de rrP3HT et de PCBM, le rrP3HT migre vers les substrats possédant une faible énergie de surface alors que le PCBM migre vers les substrats possédant une haute énergie de surface.

En bref, il existe plusieurs avenues possibles pour améliorer l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques. Le projet de recherche effectué traite principalement du contrôle de la microstructure des hétérojonctions volumiques. Cette étude computationnelle d'hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C₆₀, deux matériaux archétypes utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques, permet de caractériser l'influence de l'ordre et des contraintes géométriques sur les propriétés électroniques et optiques de ces hétérojonctions organiques, sans que des méthodes expérimentales n'aient à être développées pour former chacun des systèmes étudiés.

Chapitre 3

Théorie des calculs DFT et TDDFT

Ce chapitre présente les méthodes de calculs numériques employées pour déterminer les propriétés géométriques, électroniques et optiques des différents systèmes organiques étudiés dans ce projet de recherche. Tout d'abord, une brève description des systèmes à N -corps est réalisée. Ensuite, une introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est effectuée. Cette théorie reformule les problèmes à N -corps corrélés en un système d'équations indépendantes se résolvant de façon itérative. Par la suite, l'extension dans le domaine temporel de cette théorie, soit la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps (TDDFT), est présentée. Cette extension à la DFT est nécessaire à la description des transitions optiques, car la DFT ne traite que des états fondamentaux des systèmes alors que la TDDFT tient compte des états excités de ceux-ci. Finalement, différents aspects pratiques à l'application de ces théories sont présentés.

3.1 Description des systèmes à N -corps

La description quantique des propriétés des systèmes condensés, telles que les semiconducteurs et les hétérojonctions volumiques organiques, nécessite le traitement de nombreux électrons et noyaux d'atomes par l'équation de Schrödinger. Un système à N -électrons de coordonnées $\underline{\mathbf{r}} = (\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ obéit à l'équation de Schrödinger suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\underline{\mathbf{r}}, t) = \hat{H}(\underline{\mathbf{r}}, t) \Psi(\underline{\mathbf{r}}, t), \quad (3.1)$$

où $\Psi(\underline{\mathbf{r}}, t)$ est une fonction d'onde totale, c'est-à-dire contenant tous les électrons du système, dépendante du temps. L'hamiltonien $\hat{H}(\underline{\mathbf{r}}, t)$ est donné par :

$$\hat{H}(\underline{\mathbf{r}}, t) = \hat{T}(\underline{\mathbf{r}}) + \hat{W}(\underline{\mathbf{r}}) + \hat{E}_{nn}(t) + \hat{V}_{ext}(\underline{\mathbf{r}}, t). \quad (3.2)$$

Dans l'équation (3.2), $\hat{T}(\underline{\mathbf{r}})$ est l'énergie cinétique des électrons, $\hat{W}(\underline{\mathbf{r}})$ est le terme de répulsion coulombienne entre les électrons, $\hat{E}_{nn}(t)$ est l'énergie d'interaction entre les noyaux et $\hat{V}_{ext}(\underline{\mathbf{r}}, t)$ est l'énergie du potentiel externe agissant sur les électrons. Le potentiel externe contient le terme d'attraction coulombienne entre les noyaux et les électrons ainsi que tout autre potentiel dépendant du temps venant perturber les électrons ($\hat{V}_{pert}(\underline{\mathbf{r}}, t)$). Les expressions mathématiques de ces termes sont

données à l'équation (3.3) en employant les unités atomiques de hartree, c'est-à-dire en considérant $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$.

$$\hat{T}(\underline{\mathbf{r}}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (3.3a)$$

$$\hat{W}(\underline{\mathbf{r}}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (3.3b)$$

$$\hat{E}_{nn}(t) = \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu}^{N_n} \frac{Z_\nu Z_\mu}{|\mathbf{R}_\nu(t) - \mathbf{R}_\mu(t)|}, \quad (3.3c)$$

$$\hat{V}_{ext}(\underline{\mathbf{r}}, t) = - \sum_{\nu=1}^{N_n} \sum_{i=1}^N \frac{Z_\nu}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\nu(t)|} + \hat{V}_{pert}(\underline{\mathbf{r}}, t). \quad (3.3d)$$

Dans ces équations, \mathbf{r}_i est la position de l'électron i , Z_ν et \mathbf{R}_ν sont respectivement la charge et la position du noyau ν et N_n est le nombre total de noyaux dans le système. La résolution de l'équation de Schrödinger permettrait d'obtenir la fonction d'onde totale du système et par conséquent connaître toutes les propriétés de ce système. Cependant, la résolution de cette équation à N -corps pour des systèmes ne comportant que quelques électrons est en pratique impossible. Il est alors nécessaire de reformuler le problème à plusieurs corps corrélés en un système d'équations pouvant être résolu. De nombreuses approches ont été développées pour accomplir cette tâche, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps qui sont présentées dans les sections suivantes.

3.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

La première étape à franchir lors de l'étude d'un système est de présumer que le potentiel externe ainsi que la position des noyaux sont indépendants du temps. Dans cette situation, la fonction d'onde totale du système peut s'écrire comme étant le produit de $\psi(\underline{\mathbf{r}})$, une fonction d'onde totale d'un état stationnaire, et de $f(t)$, une fonction temporelle. Suite à une séparation de variable, l'équation de Schrödinger est réécrite pour des états stationnaires de la façon suivante :

$$\hat{H}(\underline{\mathbf{r}})\psi(\underline{\mathbf{r}}) = E\psi(\underline{\mathbf{r}}), \quad (3.4)$$

où E est l'énergie de l'état $\psi(\mathbf{r})$ et $\hat{H}(\mathbf{r})$ est donné par l'équation (3.3) en omettant les dépendances temporelles. La DFT a été développée pour simplifier la résolution de cette dernière équation et permettre d'étudier l'état fondamental d'un système indépendant du temps.

3.2.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

La DFT a été formulée dans l'article de Hohenberg et Kohn comme une théorie exacte pour tous les systèmes à N -corps interagissant dans $V_{ext}(\mathbf{r})$, un potentiel externe indépendant du temps.[149] Cette théorie repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui ont été par la suite généralisés par Levy et Lieb.[150, 151]

Théorème 1 : Soit un système de particules interagissant dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$. Ce potentiel est déterminé, à une constante près, uniquement par $\rho_0(\mathbf{r})$, la densité électronique de l'état fondamental.

Théorème 2 : Une fonctionnelle universelle de l'énergie, $E[\rho(\mathbf{r})]$, peut être formulée à l'aide de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ pour tous les potentiels $V_{ext}(\mathbf{r})$.¹ Pour un certain potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$, $\rho_0(\mathbf{r})$ est la densité électronique minimisant la fonctionnelle $E[\rho]$ et la valeur prise par la fonctionnelle en $\rho_0(\mathbf{r})$ est l'énergie exacte de l'état fondamental du système.

La relation bijective, établie par le premier théorème, entre la densité électronique de l'état fondamental et le potentiel externe implique que tous les observables du système sont déterminés par $\rho_0(\mathbf{r})$, c'est-à-dire que chaque observable peut être décrit par une fonctionnelle de $\rho_0(\mathbf{r})$. En effet, $\rho_0(\mathbf{r})$ permet de déterminer $V_{ext}(\mathbf{r})$ à une constante près, ce qui signifie que la position des noyaux dans un système condensé peut être établie à partir de $\rho_0(\mathbf{r})$. L'hamiltonien est alors complètement connu et la résolution de l'équation de Schrödinger permet d'évaluer les fonctions d'ondes totales de l'état fondamental et des états excités du système, et par conséquent d'évaluer tous les observables. Cependant, ce théorème n'établit aucune relation directe entre la densité électronique et les propriétés du système, ce qui fait que le problème initial de N -électrons interagissant dans un potentiel demeure présent.

La manipulation de l'équation (3.4) permet d'isoler l'énergie totale du système et d'obtenir l'équation (3.5). En vertu du second théorème de Hohenberg et Kohn, cette fonctionnelle de l'énergie qui dépend des fonctions d'ondes du système peut être réécrite comme une fonctionnelle de $\rho(\mathbf{r})$. De plus, la fonctionnelle $E[\rho]$, donnée à l'équation (3.6), possède un minimum global en $\rho_0(\mathbf{r})$ prenant comme valeur l'énergie exacte du niveau fondamental du système. L'importance de la reformulation du problème à N -électrons repose donc sur le passage de la fonctionnelle d'une dépendance à des

1. Afin de simplifier la notation, la fonctionnelle $E[\rho(\mathbf{r})]$ sera notée $E[\rho]$ pour le reste du texte.

fonctions de $3N$ variables spatiales à une dépendance à des fonctions de seulement trois variables spatiales.

$$E = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \equiv \langle \hat{H} \rangle = \langle \hat{T} \rangle + \langle \hat{W} \rangle + E_{nn} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (3.5)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + E_{nn} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

3.2.2 Formulation de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn ne permettent pas à eux seuls de résoudre le problème à N -corps corrélés. Il est alors nécessaire d'employer l'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 afin d'exploiter les théorèmes de Hohenberg et Kohn.[152] Cette formulation de la DFT remplace le problème original à N -électrons interagissant par un problème auxiliaire d'électrons indépendants plus simple à résoudre. L'approche Kohn-Sham repose sur les deux suppositions suivantes :

- La densité électronique de l'état fondamental du système original peut être représentée par la densité électronique de l'état fondamental du système auxiliaire d'électrons indépendants
- Un hamiltonien peut être construit pour le système auxiliaire de façon à ce que l'opérateur d'énergie cinétique soit celui habituel, c'est-à-dire $-\frac{1}{2}\nabla^2$, et que les électrons soient soumis à $V_{eff}(\mathbf{r})$, un potentiel effectif choisi de façon à ce que les densités électroniques des états fondamentaux de ces deux systèmes soient identiques.

L'hamiltonien du système auxiliaire d'électrons indépendants, donné à l'équation (3.7), est construit de façon similaire à l'hamiltonien du système original avec un potentiel $V_{eff}(\mathbf{r})$ englobant le terme de répulsion coulombienne entre les électrons, le terme d'énergie d'interaction entre les noyaux et le terme du potentiel externe. En passant de l'hamiltonien du système à N -corps corrélés à l'hamiltonien auxiliaire, les fonctions d'ondes totales du système deviennent des fonctions d'ondes monoélectroniques notées $\phi_i(\mathbf{r})$.

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

En considérant que les électrons sont indépendants, l'énergie cinétique totale du système est donnée par $T_{ind}[\rho]$, soit la somme de l'énergie cinétique de chacun des électrons, et l'énergie d'interaction coulombienne entre les électrons est donnée par $E_{Coul}[\rho]$, soit l'énergie coulombienne classique d'une densité de charges. Les expressions mathématiques de ces deux fonctionnelles sont données à l'équation (3.8).

$$T_{ind}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (3.8a)$$

$$E_{Coul}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.8b)$$

L'approche de Kohn-Sham consiste à réécrire la fonctionnelle de l'énergie du système original décrite à l'équation (3.6) à l'aide des termes définis pour le système auxiliaire, tout en remplaçant la densité électronique originale par la densité électronique du système auxiliaire donnée à l'équation (3.9). Selon le second théorème de Hohenberg-Kohn et la première supposition de Kohn-Sham, cette nouvelle formulation de la fonctionnelle de l'énergie, décrite à l'équation (3.10), demeure exacte en son minimum global situé à ρ_0 .

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.9)$$

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + E_{nn} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) \quad (3.10)$$

$$= T_{ind}[\rho] + E_{Coul}[\rho] + E_{nn} + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) + E_{xc}[\rho].$$

Dans cette dernière équation, $E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'échange-corrélation donnée par :

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + W[\rho] - E_{Coul}[\rho]. \quad (3.11)$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} regroupe donc les termes complexes provenant des interactions à N -électrons. À cette étape de la formulation de Kohn-Sham, aucune approximation n'a été faite. En théorie, l'énergie et la densité électronique exactes de l'état fondamental du système à N -électrons peuvent être obtenues en résolvant les équations de Kohn-Sham pour le système auxiliaire d'électrons indépendants. Ces équations de Kohn-Sham sont construites en minimisant la fonctionnelle de l'énergie par rapport à la densité électronique, tout en respectant la contrainte d'orthonormalité des fonctions d'ondes. À son minimum global, la fonctionnelle de l'énergie doit avoir une variation nulle par rapport à chacune des fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$. Le problème à résoudre se résume donc par l'équation (3.12).

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = 0 \quad \text{avec} \quad \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{i,j} \quad (i, j = 1 \dots N). \quad (3.12)$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange permet de résoudre ce type de problèmes variationnels.[153] En employant les multiplicateurs de Lagrange, l'équation (3.12) devient :

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} - \epsilon_i \left[\frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} (\langle \phi_i | \phi_i \rangle - 1) \right] = 0 \quad (i = 1 \dots N). \quad (3.13)$$

Le premier terme de gauche de cette équation, obtenu à l'aide des équations (3.8), (3.9) et (3.10) par des dérivés en chaîne, est donné ci-dessous :

$$\frac{\delta E}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})} = \underbrace{\frac{\delta T_{ind}}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}}_{-\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r})} + \left[\frac{\delta E_{Coul}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{\delta E_{nn}}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_0 + \underbrace{\frac{\delta [\int d^3r V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{V_{ext}(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right] \underbrace{\frac{\delta \rho(\mathbf{r})}{\delta \phi_i^*(\mathbf{r})}}_{\phi_i(\mathbf{r})}. \quad (3.14)$$

La simplification de ces équations mène directement au système d'équations de Kohn-Sham :

$$[\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}) - \epsilon_i] \phi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (i = 1 \dots N). \quad (3.15)$$

Dans ces équations de Kohn-Sham, les ϵ_i correspondent aux énergies propres et $\hat{H}_{KS}(\mathbf{r})$ est l'hamiltonien de Kohn-Sham du système auxiliaire. Cet hamiltonien, défini ci-dessous, contient V_{KS} , le potentiel de Kohn-Sahm. Ce potentiel correspond au V_{eff} de l'hamiltonien auxiliaire de l'équation (3.7) au minimum de la fonctionnelle d'énergie totale du système. Ce système d'équations est relativement simple à résoudre numériquement puisqu'il fait intervenir des électrons indépendants. Cependant, les équations doivent être résolues de façon autocohérente, car le potentiel V_{KS} dépend de la densité électronique obtenue à l'aide de l'équation (3.9) suite à la résolution du système d'équations.

$$\hat{H}_{KS}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}), \quad (3.16a)$$

$$\begin{aligned} V_{KS}(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Coul}}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Coul}[\rho] + V_{xc}[\rho]. \end{aligned} \quad (3.16b)$$

La formulation de Kohn-Sham de la DFT peut se résumer à l'aide du tableau 3.1. Ce tableau schématise les relations établies par les théorèmes de Hohenberg-Kohn et les suppositions de Kohn-Sham entre les différents éléments du système original à N -électrons corrélés et du système auxiliaire d'électrons indépendants. Cette formulation de la DFT permet d'obtenir de très bons résultats, car l'approche de Kohn-Sham sépare les termes ayant un grand poids dans l'hamiltonien et pouvant facilement être évalués, tels que l'énergie cinétique des électrons libres et l'énergie d'interaction à longue portée coulombienne classique, du terme d'échange-corrélation de plus faible poids qui contient la complexité du problème original. Le terme d'échange-corrélation, dont l'approximation est nécessaire, n'est alors qu'une correction relativement mineure à apporter au système auxiliaire d'électrons libres afin de représenter le système à N -électrons corrélés.

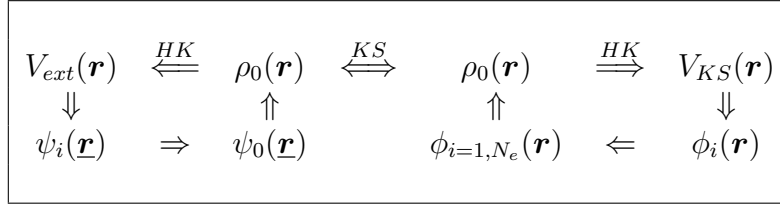


TABLEAU 3.1 Schéma de la formulation de Kohn-Sham de la DFT. Les flèches courtes indiquent le cycle habituel de résolution de l'équation de Schrödinger, c'est-à-dire que les potentiels permettent de déterminer tous les états d'un système qui permettent à leur tour de déterminer les densités électroniques. Les longues flèches notées HK viennent compléter le cycle par le théorème de Hohenberg-Kohn alors que la flèche bidirectionnelle notée KS établit l'équivalence entre les densités électroniques de l'état fondamental du système original et celle du système auxiliaire.

3.2.3 Fonctionnelle d'échange-corrélation

La fonctionnelle d'échange-corrélation, définie à l'équation (3.17), peut être considérée comme une fonctionnelle quasi locale, puisque les interactions à longue portée présentes dans le problème à N -électrons sont incluses dans le terme E_{Coul} . Cette fonctionnelle dépend de la densité électronique et de $\epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r})$, la densité d'énergie d'échange-corrélation. La notation $([\rho], \mathbf{r})$ signifie que ce terme dépend uniquement de la densité électronique à proximité du point \mathbf{r} .

$$E_{xc}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}([\rho], \mathbf{r}). \quad (3.17)$$

Il existe de nombreuses approximations pour évaluer la fonctionnelle d'échange-corrélation d'un système et la plus simple de celles-ci est l'approximation de la densité locale (LDA, *Local Density Approximation*). Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange-corrélation est considérée comme totalement locale et la densité d'énergie d'échange-corrélation en un point \mathbf{r} est prise comme

étant celle d'un gaz homogène d'électrons possédant la même densité électronique, soit $\epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r}))$. Dans les gaz électroniques homogènes, la densité d'énergie d'échange possède une forme analytique exacte simple [154] alors que la densité d'énergie de corrélation est généralement obtenue à partir de courbes analytiques ajustées à des données numériques qui sont calculées par des méthodes Monte-Carlo quantiques.[155, 156] La fonctionnelle d'échange-corrélation dans l'approximation LDA ainsi que sa dérivée fonctionnelle sont données aux équations (3.18) et (3.19). Cette dernière équation est nécessaire à l'évaluation du potentiel d'échange-corrélation donné à l'équation (3.20) et présent dans le potentiel de Kohn-Sham.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{LDA}[\rho] &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) \\ &= \int d^3r \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_x^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c^{hom}(\rho(\mathbf{r}))]. \end{aligned} \quad (3.18)$$

$$\delta E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \left[\epsilon_{xc}^{hom} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial \rho} \right]_{\mathbf{r}} \delta \rho(\mathbf{r}). \quad (3.19)$$

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{xc}^{hom} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}^{hom}}{\partial \rho} \right]_{\mathbf{r}}. \quad (3.20)$$

La première approche pour améliorer l'approximation LDA est d'ajouter à la densité d'énergie d'échange-corrélation une dépendance au gradient de la densité électronique en utilisant les expansions aux premiers ordres de l'énergie d'échange-corrélation.[157] Cependant, cette méthode mène généralement à de pires résultats que l'approximation LDA, car les gradients de densités électroniques présents dans les matériaux sont trop grands, ce qui limite la validité des expansions utilisées. L'approximation du gradient généralisé (GGA, *Generalized-Gradient Approximation*) correspond à une série de méthodes, telles que les fonctionnelles de Becke,[158] de Perdew et Wang [159] et de Perdew, Burke et Ernzerhof,[160] proposées pour modifier le comportement de la densité d'énergie d'échange-corrélation pour les grandes valeurs du gradient. La forme générale des fonctionnelles d'échange-corrélation dans l'approximation GGA et sa dérivée fonctionnelle sont données aux équations (3.21) et (3.22). Le potentiel d'échange-corrélation obtenu en intégrant par partie l'équation (3.22) est donné à l'équation (3.23).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|). \quad (3.21)$$

$$\delta E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \left[\epsilon_{xc} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \rho} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla \rho} \nabla \right]_{\mathbf{r}} \delta \rho(\mathbf{r}). \quad (3.22)$$

$$V_{xc}^{GGA}(\mathbf{r}) = \left[\epsilon_{xc} + \rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \rho} - \nabla \left(\rho \frac{\partial \epsilon_{xc}}{\partial \nabla \rho} \right) \right]_{\mathbf{r}}. \quad (3.23)$$

La reformulation de la fonctionnelle d'échange-corrélation a aussi permis de développer des fonctionnelles d'échange-corrélation hybrides menant à de très bons résultats par rapport à l'énergie des systèmes. Ces fonctionnelles sont basées sur le fait que la densité d'énergie d'échange-corrélation peut être formulée à l'aide de la moyenne du trou d'échange-corrélation $\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. La nouvelle fonctionnelle d'échange-corrélation est alors donnée par l'équation (3.24). Le $\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ correspond à la valeur moyenne prise par le trou d'échange-corrélation, c'est-à-dire par le manque dans la densité électronique autour d'un électron lorsque le système passe d'un régime d'électrons indépendants à un régime à N -électrons corrélés. Ce trou est causé par l'exclusion de Pauli et par l'écrantage dû à la corrélation des électrons.

$$E_{xc}[\rho] = \frac{1}{2} \int d^3r \rho(\mathbf{r}) \int d^3r' \frac{\bar{\rho}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.24)$$

Dans le régime d'électrons indépendants, le trou d'échange-corrélation est simplement le trou d'échange défini par la méthode Hartree-Fock à partir des fonctions d'ondes.[154] Les différentes fonctionnelles hybrides cherchent à établir une valeur approximative à la fonctionnelle d'échange-corrélation de l'équation (3.24), sachant que celle-ci doit prendre une valeur entre E_x^{HF} , l'énergie d'échange de Hartree-Fock, et l'énergie d'échange-corrélation d'un système corrélé, donnée par exemple par E_{xc}^{LDA} ou E_{xc}^{GGA} . Une des fonctionnelles hybrides les plus utilisées, la fonctionnelle B3LYP, est définie à l'équation (3.25). Dans cette équation, E_x^{B88} est la fonctionnelle d'échange formulée par Becke [158] et E_c^{PW91} est la fonctionnelle de corrélation formulée par Perdew et Wang.[159] Les coefficients a_0 , a_x et a_c sont ajustés empiriquement pour reproduire les propriétés de systèmes moléculaires de référence.[161]

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x E_x^{B88} + a_c E_c^{PW91}. \quad (3.25)$$

3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps

L'étude des transitions électroniques d'un système nécessite le calcul des énergies d'excitation. Cependant, les valeurs propres de Kohn-Sham ne correspondent pas aux énergies nécessaires pour exciter des électrons dans le système à N -électrons corrélés, car l'approche de Kohn-Sham remplace le problème d'électrons interagissant par un problème d'électrons indépendants. Il doit toutefois exister une façon d'utiliser le potentiel et les fonctions d'ondes de Kohn-Sham pour déterminer les énergies d'excitation. En effet, selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, l'hamiltonien, et par conséquent toutes les propriétés du système, peut être déterminé à partir de la densité électronique. Une de ces méthodes est d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité dépendante du temps. Cette théorie est une généralisation de la DFT utilisée pour décrire les systèmes soumis à un potentiel variant dans le temps. Les énergies d'excitation d'un système peuvent alors être obtenues à partir de la fonction de réponse à des perturbations externes de la densité électronique.

3.3.1 Théorème de Runge-Gross

La TDDFT se base sur le théorème de Runge-Gross [162] qui est l'analogue dépendant du temps des théorèmes de Hohenberg-Kohn. Le théorème de Runge-Gross, énoncé ci-dessous, démontre la correspondance univoque entre $\rho(\mathbf{r}, t)$, la densité électronique dépendante du temps, et $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$, le potentiel externe dépendant du temps, pour un certain état initial $\Psi(t = 0)$. Uniquement un potentiel dépendant du temps peut donc générer une certaine évolution de la densité électronique à partir d'un état initial spécifique.

Théorème : Soit un système à N -électrons interagissant dans un potentiel externe dépendant du temps. Deux densités électroniques, $\rho(\mathbf{r}, t)$ et $\rho'(\mathbf{r}, t)$, évoluant respectivement sous l'influence des potentiels $V_{ext}(\mathbf{r}, t)$ et $V'_{ext}(\mathbf{r}, t)$ à partir du même état initial $\Psi(t = 0)$ différeront à la longue si les potentiels diffèrent par plus qu'une simple fonction du temps $c(t)$.

Comparativement aux problèmes statiques qui sont des problèmes aux conditions frontières, les problèmes dépendant du temps sont des problèmes à valeur initiale, ce qui signifie que $\rho(\mathbf{r}, t)$ dépend de l'état initial du système. Cependant, cette dépendance à la fonction d'onde initiale du système peut être enlevée pour les systèmes possédant un état fondamental non dégénéré, car, selon les théorèmes de Hohenberg-Kohn, la fonction d'onde de l'état fondamental de ces systèmes est une fonctionnelle de la densité électronique.[163]

Contrairement au problème statique, l'état fondamental du système ne peut pas être obtenu en minimisant l'énergie totale, car cette énergie n'est pas une quantité conservée dans les systèmes dépendant du temps. Dans les systèmes dépendant du temps, l'action quantique, définie à l'équation (3.26), joue un rôle similaire à l'énergie totale des systèmes statiques.

$$\mathcal{A}[\Omega] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Omega(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Omega(t) \rangle, \quad (3.26)$$

où $\Omega(t)$ est une fonction à N -électrons.

À partir de l'équation précédente, l'équation de Schrödinger dépendante du temps est obtenue lorsque la dérivée fonctionnelle de l'action quantique est nulle, comme démontré à l'équation (3.27). Ceci signifie que les fonctions $\Omega(t)$ qui rendent la fonctionnelle d'action quantique stationnaire sont les solutions $\Psi(t)$ de l'équation de Schrödinger. Il est aussi possible de remarquer que l'action quantique est nulle pour les solutions de l'équation de Schrödinger, c'est à dire que $\mathcal{A}[\Psi(t)] = 0$.

$$\frac{\delta \mathcal{A}[\Omega]}{\delta \Omega^*} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Omega(t)\rangle - \hat{H}(t) |\Omega(t)\rangle = 0. \quad (3.27)$$

3.3.2 Formulation de Kohn-Sham dépendante du temps

De façon similaire aux théorèmes de Hohenberg-Kohn de la DFT, le théorème de Runge-Gross ne fait que stipuler que la densité électronique dépendante du temps permet à elle seule de déterminer le potentiel externe agissant sur le système et, par conséquent, déterminer tous les observables de ce système. Toutefois, ce théorème ne donne pas de relation directe simplifiant le problème original à N -électrons corrélés.

Encore une fois, l'approche Kohn-Shan simplifie le problème à N -corps en définissant un système auxiliaire d'électrons indépendants soumis à un potentiel effectif dépendant du temps, le potentiel de Kohn-Sham $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$. Ce potentiel est choisi pour que la densité électronique du système auxiliaire soit identique à la densité électronique du système initial. De plus, ce choix du potentiel de Kohn-Sham est unique en vertu du théorème de Runge-Gross. Les fonctions d'ondes monoélectroniques de Kohn-Sham $\Phi_i(\mathbf{r}, t)$ sont donc soumises à l'équation de Schrödinger dépendante du temps construite avec l'opérateur d'énergie cinétique habituel, telle que donnée à l'équation suivante :

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Phi_i(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}, t) \right] \Phi_i(\mathbf{r}, t). \quad (3.28)$$

Le terme $V_{KS}(\mathbf{r}, t)$, défini à l'équation (3.29), contient le potentiel externe, le potentiel coulombien classique d'une densité de charge ainsi que le potentiel d'échange-corrélation regroupant tous les termes provenant des interactions à N -électrons. L'expression exacte du potentiel d'échange-corrélation est inconnue et une des difficultés majeures à son évaluation est que ce potentiel, à un point de l'espace \mathbf{r} et à un moment t donné, ne dépend pas uniquement de la densité $\rho(\mathbf{r}, t)$, mais dépend aussi des densités antérieures à t en tous points de l'espace. L'évaluation de $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ nécessite donc l'introduction de l'unique approximation fondamentale à la TDDFT.

$$V_{KS}(\mathbf{r}, t) = V_{ext}(\mathbf{r}, t) + V_{Coul}(\mathbf{r}, t) + V_{xc}(\mathbf{r}, t). \quad (3.29)$$

3.3.3 Réponse linéaire

Le calcul des énergies d'excitations électroniques d'un système ne requiert pas nécessairement la résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps. En effet, lorsque la dépendance temporelle du potentiel de Kohn-Sham est faible, par exemple lors de l'étude du spectre d'absorption d'un système, il est possible d'utiliser la théorie des perturbations pour déterminer les propriétés du système.[164] Dans cette situation, le potentiel externe dépendant du temps est simplement le potentiel externe de l'état fondamental additionné d'une faible perturbation dans le temps.

Soit un système à l'état fondamental de densité électronique ρ_0 qui est soumis à $t = t_0$ à une faible perturbation du potentiel externe, noté δV_{ext} . La densité électronique obtenue suite à cette perturbation est, au premier ordre :

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0(\mathbf{r}) + \delta\rho(\mathbf{r}, t). \quad (3.30)$$

La variation linéaire de la densité électronique, $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$, peut s'exprimer à l'aide de χ , soit la susceptibilité du système, selon l'équation (3.31). L'évaluation de χ est complexe, mais celle-ci peut être simplifiée à l'aide de l'approche de Kohn-Sham qui redéfinit le terme $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ selon l'équation (3.32).

$$\delta\rho(\mathbf{r}, t) = \iint dt' d^3r' \chi[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \delta V_{ext}(\mathbf{r}', t'). \quad (3.31)$$

$$= \iint dt' d^3r' \chi_{KS}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \delta V_{KS}(\mathbf{r}', t'). \quad (3.32)$$

Dans cette dernière équation, $\delta V_{KS}(\mathbf{r}', t')$ est la variation linéaire du potentiel de Kohn-Sham induite par la perturbation du potentiel externe donnée à l'équation (3.33). En combinant cette équation avec les équations (3.31) et (3.32), la susceptibilité du système initial à N -électrons corrélés est calculée itérativement à l'aide de l'équation (3.34). Cette équation fait intervenir χ_{KS} , la susceptibilité du système d'électrons indépendants, qui est plus simple à évaluer que χ . [163]

$$\delta V_{KS}(\mathbf{r}, t) = \delta V_{ext}(\mathbf{r}, t) + \underbrace{\iint dt' d^3r' \frac{\delta \rho(\mathbf{r}', t')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}_{\delta V_{Coul}(\mathbf{r}, t)} + \underbrace{\iint dt' d^3r' f_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \delta \rho(\mathbf{r}', t')}_{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}. \quad (3.33)$$

$$\begin{aligned} \chi[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') &= \chi_{KS}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') \\ &+ \iiint dt' d^3x d^3x' \chi_{KS}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{x}, t-t') \left[\frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + f_{xc}[\rho_0](\mathbf{x}, \mathbf{x}', t-t') \right] \chi[\rho_0](\mathbf{x}', \mathbf{r}', t-t'). \end{aligned} \quad (3.34)$$

Dans ces deux équations, $f_{xc}[\rho_0]$ est le noyau d'échange-corrélation, défini à l'équation (3.35), regroupant les effets à N -électrons. Cette fonctionnelle est plus simple à traiter que le potentiel d'échange-corrélation complet, car elle dépend uniquement de la densité électronique de l'état fondamental. Cependant, puisque la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation n'est pas connue, une approximation du noyau d'échange-corrélation est aussi nécessaire.

$$f_{xc}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \left. \frac{\delta V_{xc}(\mathbf{r}, t)}{\delta \rho(\mathbf{r}', t')} \right|_{\rho=\rho_0}. \quad (3.35)$$

L'équation de susceptibilité χ est importante, car cette réponse linéaire possède des pôles exactement aux énergies des transitions électroniques du système. [163] Lorsque le noyau d'échange-corrélation est indépendant de la fréquence du potentiel de perturbation appliqué au système, la recherche des pôles de la fonction de susceptibilité devient un problème de recherche de valeurs propres du système d'équations de Casida qui met en jeu le noyau d'échange-corrélation. [165] Dans ce problème, les énergies des transitions électroniques correspondent aux valeurs propres des équations de Casida, alors que les vecteurs propres correspondent aux forces d'oscillateur des transitions. La position des transitions électroniques ainsi que leur intensité dépendent donc de l'approximation faite du noyau d'échange-corrélation.

3.3.4 Approximation adiabatique

La résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps ainsi que la résolution des équations de Casida en régime de réponse linéaire nécessitent l'approximation du potentiel d'échange-corrélation et du noyau d'échange-corrélation. L'approximation adiabatique consiste à ignorer la dépendance aux densités électroniques antérieures de ces deux termes et à utiliser uniquement la densité électronique instantanée. De plus, lorsque le potentiel dépendant du temps change lentement, donc de façon adiabatique, le système demeure dans son état fondamental instantané. Les potentiels d'échange-corrélation développés en DFT pour décrire l'état fondamental des systèmes peuvent alors être transposés aux systèmes dépendant du temps. Le potentiel et le noyau d'échange-corrélation adiabatique prennent alors les formes locales dans le temps données aux équations (3.36) et (3.37). Il est possible de remarquer que dans cette approximation, le noyau d'échange-corrélation est indépendant de la fréquence du potentiel de perturbation appliqué au système.

$$V_{xc}^{adia}(\mathbf{r}, t) = V_{xc}^{DFT}[\rho_0(\mathbf{r})] \Big|_{\rho_0(\mathbf{r})=\rho(\mathbf{r},t)}. \quad (3.36)$$

$$f_{xc}^{adia}[\rho_0](\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \frac{\delta V_{xc}^{DFT}[\rho_0(\mathbf{r})]}{\delta \rho_0(\mathbf{r}')} \delta(t-t'). \quad (3.37)$$

L'approximation adiabatique, en utilisant les fonctionnelles développées pour la DFT, conserve les faiblesses de ces fonctionnelles. Par exemple, la fonctionnelle LDA ainsi que la majorité des fonctionnelles GGA représentent faussement la décroissance du potentiel d'échange-corrélation dans les systèmes finis neutres. En effet, ces fonctionnelles possèdent une décroissance exponentielle alors que la décroissance exacte du potentiel d'échange-corrélation pour ces systèmes est en $1/r$. [166–168] Cette différence de comportement du potentiel cause une sous-estimation des énergies des transitions pour lesquelles l'électron se retrouve loin de son noyau. Cette situation est présente, par exemple, dans les systèmes de nature donneur-accepteur ayant des états CT, [169, 170] ou pour des transitions π - π^* dans les systèmes de polymères π -conjugués à grande longueur de conjugaison lorsque le recouvrement spatial entre les orbitales π et π^* est faible. [171–173] Cependant, au cours des dernières années, cette limitation a été levée par le développement de nombreuses fonctionnelles corrigeant le comportement asymptotique du potentiel d'échange-corrélation. [174–176]

3.4 Aspects pratiques à l'application de la DFT et la TDDFT

3.4.1 Résolution des équations de Kohn-Sham

La formulation de Kohn-Sham de la DFT établie les équations à résoudre afin d'étudier les propriétés géométriques et électroniques de l'état fondamental de systèmes à N -électrons corrélés. Cependant, plusieurs aspects pratiques doivent être considérés afin de résoudre numériquement le système d'équations de Kohn-Sham.

Cycles autocohérents

Le système d'équations de Kohn-Sham décrit aux équations 3.15 et 3.16 doit être résolu itérativement de façon autocohérente, car le potentiel de Kohn-Sham entrant dans ces équations dépend de la densité électronique obtenue par la résolution des mêmes équations. Cette méthode itérative est représentée à la figure 3.1. Une densité électronique initiale est tout d'abord établie et utilisée pour calculer $V_{KS}(\mathbf{r})$. Par la suite, le système d'équations de Kohn-Sham est résolu, ce qui est l'étape d'un cycle la plus exigeante en temps de calcul. Les fonctions d'ondes monoélectroniques obtenues sont ensuite utilisées pour calculer une nouvelle densité électronique. Cette nouvelle densité électronique est alors comparée à la densité utilisée pour entreprendre le cycle. Lorsque ces deux densités diffèrent par plus qu'un certain critère de convergence, une nouvelle densité électronique est définie à l'aide des densités des itérations précédentes. Cette nouvelle densité électronique est injectée au début du cycle suivant afin de recalculer $V_{KS}(\mathbf{r})$ et de continuer la recherche de la densité électronique de l'état fondamental. Les techniques efficaces de mise à jour entre chaque itération de la densité électronique se basant sur une analyse fonctionnelle de l'énergie totale du système permettent de minimiser le nombre de cycles requis pour faire converger les calculs. Lorsque la densité électronique sortant d'un cycle répond aux critères de convergence, les itérations sont arrêtées et les propriétés du système, telles que l'énergie totale, les forces et la structure de bandes, sont calculées à partir de cette densité électronique et des fonctions d'ondes sortantes.[154]

Fonctions de base

La résolution du système d'équations de Kohn-Sham nécessite aussi une méthode pour déterminer les fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r})$ du système. Cette tâche est accomplie computationnellement en exprimant ces fonctions d'ondes à l'aide de combinaisons linéaires de fonctions formant une base de l'espace étudié. Les fonctions d'ondes de Kohn-Sham peuvent alors être exprimées selon l'équation 3.38, où les $\varphi_j(\mathbf{r})$ sont les fonctions de la base et les c_{ji} sont les coefficients

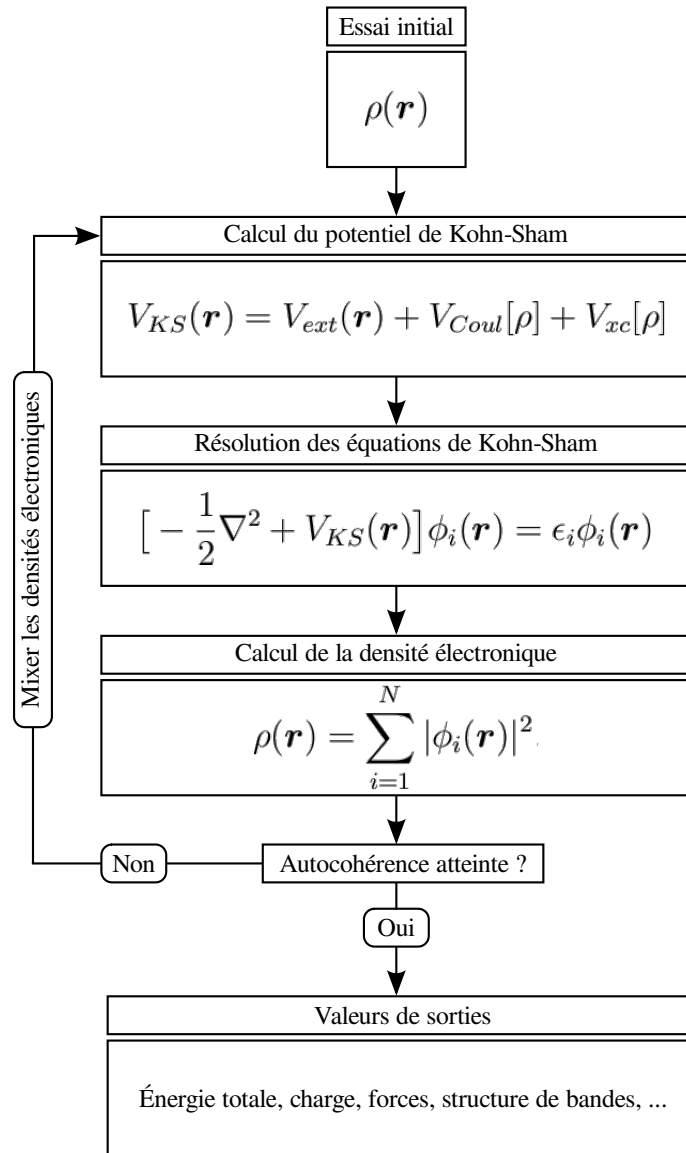


FIGURE 3.1 Schéma de la résolution autocohérente du système d'équations de Kohn-Sham.

de l'expansion linéaire. Les fonctions d'ondes de Kohn-Sham peuvent être représentées exactement par les fonctions de la base lorsque celle-ci est une base complète de l'espace. Cependant, les bases complètes tendent à contenir une infinité de fonctions. L'utilisation d'un nombre fini de fonctions de base lors de la résolution des équations de Kohn-Sham introduit donc une approximation sur les fonctions d'ondes.

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ji} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.38)$$

Il existe plusieurs types de fonctions de base pouvant être utilisées pour résoudre les équations de Kohn-Sham, telles que les ondes planes et les fonctions localisées de type atomique. Les ondes planes, qui sont des solutions aux équations de type Schrödinger ayant un potentiel constant, constituent une base simple appropriée pour décrire les systèmes pour lesquels le potentiel varie lentement. De leur côté, les fonctions de type atomique se divisent en plusieurs familles de fonctions, telles que les fonctions gaussiennes,[177] les fonctions de Slater [178] et les fonctions numériques. Ces bases d'orbitales atomiques permettent une description physique plus intuitive des états électroniques des systèmes. En effet, en employant ces bases, les fonctions d'ondes moléculaires sont formées de combinaisons linéaires d'orbitales localisées sur les atomes formant les systèmes. Les bases atomiques permettent donc de représenter les caractéristiques localisées de la structure électronique des systèmes moléculaires. Les fonctions de base centrées sur les atomes représentent les fonctions d'ondes atomiques et sont obtenues par le produit d'harmoniques sphériques et de fonctions radiales. Les fonctions d'ondes atomiques des états de valence sont généralement représentées par plus d'une fonction de base. Le nombre de fonctions de base utilisées par moment angulaire du niveau électronique de valence d'un atome correspond à la valeur zeta de la base. De plus, des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées aux fonctions de la base afin de permettre une meilleure représentation des environnements non symétriques entourant les atomes dans les systèmes moléculaires.

Les calculs employant une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) sont habituellement plus rapides que les calculs employant des bases d'ondes planes, car le nombre de fonctions de base nécessaires pour obtenir une certaine précision est plus petit dans les calculs LCAO que dans les calculs utilisant des ondes planes. Cependant, la construction des bases LCAO est plus complexe que celle des bases d'ondes planes, car leur précision dépend des systèmes étudiés.

Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels peuvent être utilisés afin de simplifier la résolution des équations de Kohn-Sham. En effet, les pseudopotentiels remplacent le fort potentiel de Coulomb produit par les

noyaux et les électrons de coeur par un potentiel ionique effectif agissant sur les électrons de valence. Les calculs employant ces pseudopotentiels permettent donc de retirer les électrons de coeur des systèmes tout en menant à des résultats précis, car les états liés aux électrons de coeur d'un atome sont peu influencés par l'environnement de l'atome et les propriétés électroniques des systèmes dépendent principalement des états de valence.

Les pseudopotentiels permettent de simplifier les calculs, car l'influence d'un potentiel local sphérique sur des fonctions d'ondes à l'extérieur de ce potentiel peut être reproduite par d'autres potentiels. Les pseudopotentiels peuvent donc être construits de façon à produire des fonctions d'ondes relativement lisses dans le coeur des atomes pouvant être décrites par un petit nombre de fonctions de base. Les techniques générant des pseudopotentiels précis et transférables à partir de calculs effectués sur des atomes individuels respectent généralement plusieurs critères par rapport aux états de valence de ces atomes.[179] Tout d'abord, les pseudo-valeurs propres sont identiques aux valeurs propres tout-électrons pour la configuration atomique de référence. De plus, les pseudo-fonctions d'ondes sont identiques aux fonctions d'ondes tout-électrons au-delà d'un certain rayon de coupure. Finalement, à l'intérieur de ce rayon de coupure, la charge totale de chaque état calculée à l'aide des pseudo-fonctions d'ondes est la même que celle calculée à l'aide des fonctions d'ondes tout-électrons. Un choix judicieux des rayons de coupure des pseudopotentiels est nécessaire afin de simplifier au maximum la résolution des équations de Kohn-Sham, tout en conservant des pseudopotentiels suffisamment précis et transférables pour les systèmes étudiés. En effet, de faibles valeurs de rayons de coupure génèrent des pseudopotentiels précis et transférables, alors que de grandes valeurs mènent à une simplification des calculs.

3.4.2 Optimisation de géométrie

La résolution des équations de Kohn-Sham permet de déterminer l'énergie totale d'un système à N -électrons interagissant dans un potentiel externe fixe créé par les noyaux des atomes. La géométrie de ce système condensé à M -noyaux est décrite par un ensemble de $3M - 6$ coordonnées nucléaires indépendantes. L'énergie totale du système est donc décrite par une surface dans un espace de $3M - 5$ dimensions, où chaque point de la surface est obtenu en résolvant les équations de Kohn-Sham. L'optimisation de la géométrie d'un système est donc équivalente à la recherche de l'ensemble des coordonnées nucléaires permettant d'atteindre le minimum global de cette surface d'énergie. Cependant, étant donné le grand nombre de degrés de liberté ainsi que la complexité computationnelle de la résolution des équations de Kohn-Sham, il est inconcevable de calculer l'allure complète de la surface d'énergie pour atteindre son minimum global.

L'optimisation de géométrie requiert donc un algorithme mathématique, tel que l'algorithme de Newton, se déplaçant efficacement sur la surface d'énergie afin de trouver en peu d'itérations un

minimum local proche de la géométrie initiale du système.[180] Cette méthode utilise le gradient ainsi que la matrice hessienne de la surface d'énergie afin d'approximer la surface d'énergie à proximité de la position courante par une série de Taylor tronquée après les termes quadratiques. Dans la formulation de Kohn-Sham de la DFT, le gradient de la surface d'énergie est évalué à l'aide d'une expression analytique simple.[181, 182] Dans le cas de la matrice hessienne, aucune méthode analytique ne permet de l'évaluer et son calcul par des méthodes numériques est très coûteux en temps. Cependant, une approximation suffisamment précise de la matrice hessienne est possible, puisque cette matrice est formée des constantes des forces de tension, torsion et flexion des liaisons atomiques du système et que ces valeurs sont similaires d'un système à un autre pour les mêmes liaisons. Les méthodes quasi-newtoniennes sont donc très efficaces, car elles estiment initialement la matrice hessienne et l'améliorent à chaque itération par différentes techniques utilisant le gradient de la surface d'énergie.

3.4.3 Résolution des équations de Casida

L'étude des transitions électroniques d'un système peut être accomplie en résolvant le système d'équations de Casida développé pour le régime de réponse linéaire de la TDDFT. Ce système d'équations, faisant intervenir explicitement le noyau d'échange-corrélation et implicitement les valeurs propres et fonctions d'ondes statiques de Kohn-Sham, est composé d'une équation pour chacune des paires d'états de Kohn-Sham formée d'un état occupé et d'un état inoccupé. La résolution des équations de Casida passe donc tout d'abord par le calcul DFT générant les valeurs propres et les fonctions d'ondes statiques de Kohn-Sham. La précision des calculs dépend alors de l'approximation faite des fonctionnelles $V_{xc}(\mathbf{r}, t)$ et $f_{xc}(\mathbf{r}, t)$ ainsi que du nombre d'états statiques de Kohn-Sham employés.[183]

La résolution des équations de Casida est plus simple et plus rapide que la résolution complète des équations de Kohn-Sham dépendantes du temps. Cependant, la diagonalisation complète des équations de Casida, permettant d'obtenir les énergies de tous les états excités, demeure très exigeante en temps de calcul, car celui-ci croît en $O(N^6)$ par rapport au nombre d'états statiques de Kohn-Sham employés dans les calculs. Le temps de calcul peut donc être réduit en omettant les états de Kohn-Sham les plus éloignés du niveau de Fermi. De plus, puisque seules les transitions électroniques de plus basse énergie sont généralement recherchées, l'utilisation de méthodes de diagonalisation itératives, telle que la méthode de Davidson, permet une accélération importante des calculs.[163]

Chapitre 4

Méthodologie

Ce chapitre présente la méthodologie employée pour étudier les propriétés géométriques, électroniques et optiques du rrP3HT et des mélanges de rrP3HT-C₆₀. Tout d’abord, une description des systèmes étudiés à l’aide de calculs DFT et TDDFT en employant les logiciels SIESTA[184] et NWCHEM[185] est effectuée. Par la suite, les différents paramètres utilisés pour effectuer les calculs périodiques et moléculaires sont décrits.

4.1 Systèmes étudiés

L’efficacité de conversion d’énergie des cellules photovoltaïques organiques repose grandement sur les propriétés des interfaces donneur-accepteur ainsi que sur la microstructure des hétérojonctions volumiques. L’étude théorique caractérisant l’importance de ces paramètres est donc effectuée sur des systèmes représentant les mélanges de rrP3HT-PCBM, soit des mélanges archétypes employés dans les hétérojonctions volumiques organiques.

rrP3HT cristallin

Premièrement, les propriétés géométriques, électroniques et optiques du rrP3HT cristallin sont étudiées afin d’établir un système de référence pour l’analyse des hétérojonctions volumiques. En effet, malgré les nombreuses études expérimentales et théoriques, aucun consensus sur les propriétés du rrP3HT cristallin n’est encore établi. Les propriétés de la structure cristalline du rrP3HT sont obtenues en optimisant les positions des atomes à l’intérieur d’une cellule de base reproduite de façon périodique. Plusieurs configurations cristallines sont ainsi étudiées afin de déterminer la structure d’équilibre. Par la suite, les propriétés électroniques du rrP3HT cristallin sont étudiées.

L’impact de la longueur de conjugaison finie des chaînes de rrP3HT dans les systèmes réels est étudié à l’aide de calculs non périodiques sur des oligomères de rrP3HT de différentes longueurs. Dans ces calculs, la géométrie des systèmes est fixée à la géométrie optimisée dans les calculs périodiques. De plus, le calcul des propriétés électroniques et optiques des différents systèmes de rrP3HT moléculaire est simplifié en retirant les chaînes latérales d’alkyles des oligomères et en passivant les liaisons pendantes par de l’hydrogène. Comme démontré à la section 2.1.2, cette démarche est justifiée pour l’étude des propriétés reliées aux états frontières de la bande interdite, car ces états sont centrés sur les chaînes principales du rrP3HT.

Mélanges rrP3HT-C₆₀

Deuxièmement, les propriétés des mélanges de rrP3HT et de C₆₀ sont étudiées. Le C₆₀ remplace le PCBM dans ces mélanges afin de simplifier les calculs. Cette substitution est justifiée, car la chaîne latérale du PCBM est uniquement ajoutée au C₆₀ pour augmenter la solubilité des fullerènes et faciliter le contrôle de la microstructure des hétérojonctions volumiques lors de la fabrication.[29] Cette chaîne latérale est donc omise dans les calculs, car elle n'influence pas les différentes étapes du processus photovoltaïque organique. En effet, la structure électronique des fullerènes est quasi constante, peu importe la fonctionnalisation utilisée pour augmenter leur solubilité.[89] Le choix d'étudier des systèmes contenant du C₆₀ plutôt que du PCBM est d'autant plus motivé que de nouvelles techniques de fabrication permettent de contourner le problème de solubilité du C₆₀ et de fabriquer des cellules photovoltaïques à haute efficacité.[186]

La géométrie des systèmes périodiques est optimisée selon plusieurs configurations d'interfaces donneur-accepteur afin d'atteindre la configuration la plus stable. Les propriétés électroniques et optiques des différents mélanges de rrP3HT-C₆₀ optimisés sont par la suite étudiées. De plus, des systèmes non périodiques sont étudiés en fixant leur géométrie à celle des systèmes périodiques optimisés et en retirant les chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT.

4.2 Calculs périodiques

Les calculs sur le rrP3HT et les mélanges de rrP3HT-C₆₀ périodiques sont effectués à l'aide du logiciel SIESTA.[184] Ce logiciel est utilisé pour décrire les propriétés électroniques des systèmes dans leur état fondamental ainsi que pour optimiser leur géométrie. Plusieurs paramètres de calcul doivent être optimisés pour chacun des systèmes étudiés afin que les résultats soient précis. Premièrement, une fonctionnelle d'échange-corrélation doit être sélectionnée. Ensuite, la taille de la base, l'étendue des pseudopotentiels et l'ampleur de l'échantillonnage des points \mathbf{k} doivent être optimisées. Finalement, les différents paramètres liés à l'optimisation de la géométrie doivent être considérés.

4.2.1 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Les calculs DFT sur les systèmes périodiques peuvent être effectués à l'aide de la fonctionnelle LDA ainsi que par différentes fonctionnelles GGA. Les fonctionnelles GGA mènent habituellement à de plus basses énergies d'échange que la fonctionnelle LDA, et par conséquent, à de plus basses énergies de liaison. Dans les systèmes condensés à interactions covalentes, les fonctionnelles GGA corrigent donc l'énergie de liaison surestimée par la fonctionnelle LDA.[154] Cependant, dans les

systèmes à empilement π étudiés, la fonctionnelle LDA sous-estime légèrement l'énergie de liaison, alors que les fonctionnelles GGA sous-estiment fortement cette énergie. Ce phénomène est causé par le fait que les fonctionnelles LDA et GGA omettent les interactions de van der Waals impliquées dans les interactions π - π . L'utilisation de la fonctionnelle LDA permet donc de prédire de meilleures distances d'équilibre que les fonctionnelles GGA pour les systèmes à empilement π . En effet, pour un système impliquant des interactions π - π pures tel que le graphite, les calculs DFT employant la fonctionnelle LDA sous-estiment légèrement la distance inter-couche alors que les calculs employant les fonctionnelles GGA surestiment largement cette distance.[187] Finalement, la fonctionnelle LDA décrit mieux les interactions stériques entre les chaînes latérales d'alkyles que les fonctionnelles GGA. En effet, les dimensions de la cellule de base des cristaux de polyéthylène sont sous-estimées de 5 % par les calculs DFT employant la fonctionnelle LDA, alors qu'elles sont surestimées de 18 % par les calculs utilisant les fonctionnelles GGA.[188]

En bref, l'utilisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA pour étudier les propriétés géométriques du rrP3HT et des mélanges de rrP3HT- C_{60} est le meilleur choix. De plus, en étudiant comparativement l'énergie de différentes configurations d'un système, il est possible de s'affranchir de la sous-estimation systématique de l'énergie de liaison commise par la fonctionnelle LDA afin de tirer des conclusions valides sur la stabilité de ce système. Finalement, en ce qui concerne les propriétés électroniques, la fonctionnelle LDA sous-estime fortement la largeur de la bande interdite. Cependant, la comparaison de différents systèmes soumis à des contraintes géométriques par rapport à un système de référence permet également de s'affranchir de cette erreur systématique commise par la fonctionnelle LDA, ce qui mène à une caractérisation adéquate des variations de la structure électronique des systèmes.

4.2.2 Base

Les bases utilisées pour effectuer les calculs périodiques à l'aide du logiciel SIESTA sont formées de fonctions atomiques numériques définies par deux paramètres. Le premier paramètre établit la dimension de la base en donnant sa polarisation ainsi qu'en définissant sa valeur zéta, c'est-à-dire en fixant le nombre de fonctions utilisées pour représenter chaque moment angulaire des niveaux électroniques de valence des atomes. Une base double-zéta polarisée est utilisée, car il s'agit de la base de plus grande dimension offerte par SIESTA. Le deuxième paramètre, nommé *PAO.EnergyShift*, définit l'étalement spatial des fonctions de la base. Les fonctions atomiques numériques sont construites de manière à être strictement nulles à l'extérieur d'un certain rayon. Ce confinement des fonctions de base mène à la formation de matrices creuses simplifiant les calculs. La valeur de *PAO.EnergyShift*, correspondant à l'augmentation d'énergie subie par chacune des fonctions de la base lors de leur confinement, doit être optimisée en minimisant l'énergie totale des systèmes étudiés. La figure 4.1 présente la convergence du paramètre *PAO.EnergyShift* pour les

systèmes de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT-C₆₀. Il est possible d'observer à partir de ces graphiques que la valeur optimale de *PAO.EnergyShift* est de 125 meV pour le rrP3HT cristallin et de 75 meV pour les mélanges de rrP3HT-C₆₀.

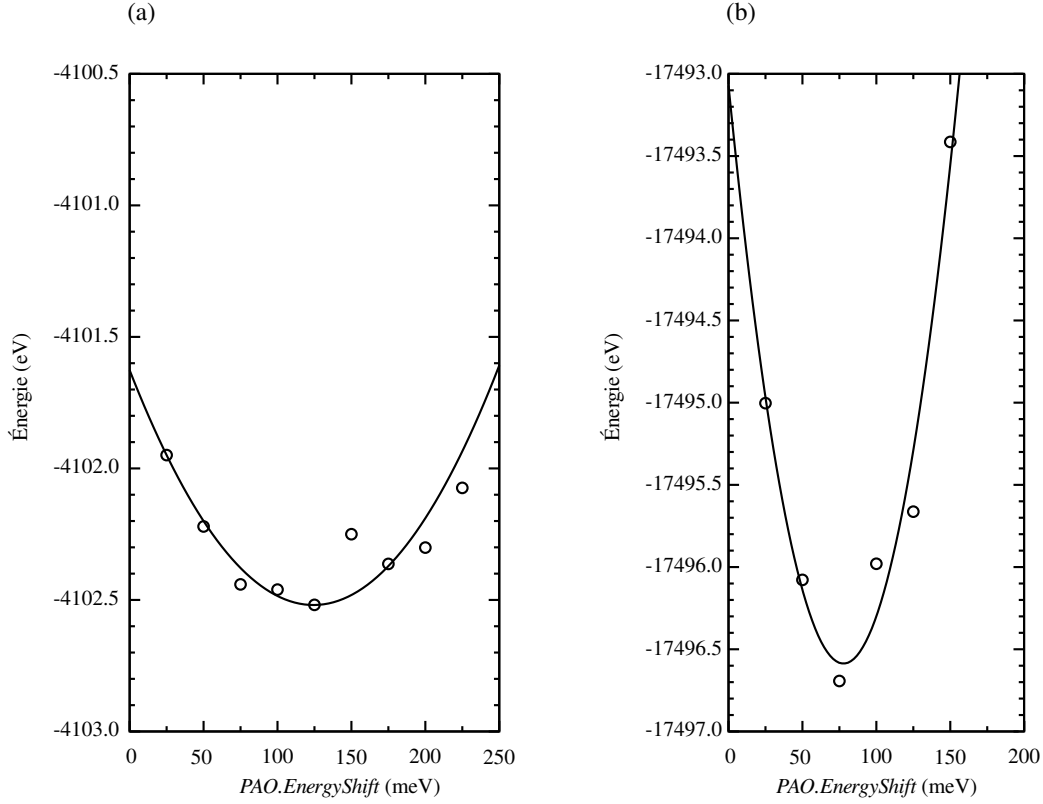


FIGURE 4.1 Convergence du paramètre *PAO.EnergyShift* pour (a) les systèmes de rrP3HT cristallin et (b) les mélanges de rrP3HT-C₆₀.

4.2.3 Pseudopotentiels

Les calculs effectués sur les systèmes périodiques emploient des pseudopotentiels afin de réduire le nombre de fonctions de base devant être utilisées pour représenter l'hydrogène, le carbone et le soufre. Ces pseudopotentiels à norme conservée de Troullier et Martins [189] sont produits à l'aide du logiciel ATOM en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation LDA développée par Ceperley et Alder.[155] Cette méthode génère les fonctions d'ondes pour chaque moment angulaire des états de valence des atomes étudiés à l'aide de calculs DFT tout-électrons. Par la suite, les fonctions d'ondes tout-électrons sont utilisées pour construire les pseudo-fonctions d'ondes $\phi_l^{PS}(\mathbf{r})$, où l est le moment angulaire. À l'extérieur des rayons de coupure définis pour chaque moment angulaire, les pseudo-fonctions d'ondes sont identiques aux fonctions d'ondes tout-électrons. À l'intérieur de ces rayons de coupure, les pseudo-fonctions d'ondes sont décrites par des fonctions

radiales analytiques de la forme $r^l e^{p(r)}$, où $p(r)$ est un polynôme. Les coefficients des polynômes sont ajustés afin d'assurer la continuité aux rayons de coupure des pseudo-fonctions d'ondes et de leurs dérivées. Ensuite, les pseudopotentiels sont calculés en inversant l'équation de Schrödinger. Cette tâche est relativement simple, puisque les énergies propres sont fixées par les calculs tout-électrons initiaux et que les pseudo-fonctions propres sont lisses et ne possèdent pas de noeuds.

La précision des pseudopotentiels générés à l'aide du logiciel ATOM est évaluée en comparant les pseudo-valeurs propres aux valeurs propres tout-électrons pour l'état fondamental et les quelques premiers états excités des atomes. Les valeurs des rayons de coupure sont alors optimisées afin de produire des pseudopotentiels simplifiant au maximum les calculs, c'est-à-dire ayant les plus grands rayons de coupure possible, tout en conservant une précision acceptable de l'ordre de 1 mRy. Les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 présentent les valeurs propres tout-électrons, les pseudo-valeurs propres ainsi que les différences entre ces valeurs pour les pseudopotentiels optimisés des atomes d'hydrogène, de carbone et de soufre.

TABLEAU 4.1 Valeurs propres de l'hydrogène pour différentes configurations électroniques.

Hydrogène Configuration - Niveaux	Valeurs propres (mRy)		
	Tout-électrons	Pseudo	Δ
$1s^1$ - $1s$	-467,32	-467,32	0,00
$2p^1$ - $1s$	-799,68	-799,37	0,31
$2p^1$ - $2p$	-113,45	-113,44	0,01

TABLEAU 4.2 Valeurs propres du carbone pour différentes configurations électroniques.

Carbone Configuration - Niveaux	Valeurs propres (mRy)		
	Tout-électrons	Pseudo	Δ
$2s^2 2p^2$ - $2s$	-1001,95	-1001,94	0,01
$2s^2 2p^2$ - $2p$	-398,60	-398,59	0,01
$2s^1 2p^3$ - $2s$	-1034,16	-1033,10	1,06
$2s^1 2p^3$ - $2p$	-428,24	-428,55	0,31

4.2.4 Échantillonnage des points k

Dans les systèmes périodiques, les états propres de l'hamiltonien sont représentés dans l'espace réciproque. De plus, étant donné le théorème de Bloch, chacun des états propres possibles peut être

TABLEAU 4.3 Valeurs propres du soufre pour différentes configurations électroniques.

Soufre Configuration - Niveaux	Valeurs propres (mRy)		
	Tout-électrons	Pseudo	Δ
$3s^2 3p^4 - 3s$	-1261,90	-1261,89	0,01
$3s^2 3p^4 - 3p$	-523,63	-523,63	0,00
$3s^2 3p^3 3d^1 - 3s$	-1663,94	-1663,98	0,04
$3s^2 3p^3 3d^1 - 3p$	-890,46	-890,38	0,08
$3s^2 3p^3 3d^1 - 3d$	-45,54	-45,63	0,09
$3s^1 3p^5 - 3s$	-1310,52	-1310,44	0,08
$3s^1 3p^5 - 3p$	-562,84	-562,72	0,12

caractérisé par un vecteur d'onde \mathbf{k} se trouvant à l'intérieur de la première zone de Brillouin.[190] Chacune des propriétés intrinsèques à un système périodique, telles que l'énergie totale, est alors définie par la moyenne des valeurs prises par cette propriété dans la première zone de Brillouin.

Soit la fonction $f_i(\mathbf{k})$ décrivant une propriété d'un système dans l'état discret i pour un certain point \mathbf{k} dans l'espace réciproque. La moyenne de cette fonction est évaluée à l'aide de l'équation (4.1), où N_k est le nombre de points \mathbf{k} dans une zone de Brillouin. Cette moyenne définit la valeur de la propriété intrinsèque correspondante par cellule de base, car chaque cellule de base formant le système périodique est associée à un point \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin.

$$\bar{f}_i = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}} f_i(\mathbf{k}). \quad (4.1)$$

Pour les systèmes périodiques infinis, la sommation dans l'équation (4.1) se transforme en une intégrale sur le volume de la première zone de Brillouin. Un échantillonnage de points \mathbf{k} dans la première zone de Brillouin est alors nécessaire pour évaluer computationnellement cette intégrale. La technique d'échantillonnage la plus utilisée est la méthode proposée par Monkhorst et Pack qui emploie des points \mathbf{k} spéciaux pour évaluer efficacement l'intégrale.[191] Cette méthode définit une grille uniforme de points \mathbf{k} dans l'espace réciproque et décale cette grille de la valeur $\mathbf{k} = 0$.

Les calculs périodiques effectués à l'aide du logiciel SIESTA utilisent la méthode de Monkhorst-Pack pour générer les grilles de points \mathbf{k} . La densité des grilles utilisées est optimisée pour chaque système étudié en faisant converger l'énergie totale de ces systèmes. La densité de points \mathbf{k} dans une certaine direction de ces grilles doit augmenter plus le recouvrement des orbitales entre les cellules de base dans cette direction est important. La figure 4.2 présente la convergence du nombre de points \mathbf{k} utilisés dans les grilles de Monkhorst-Pack pour effectuer les calculs sur les systèmes

de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT-C₆₀. Ces graphiques permettent de déterminer que des grilles de 24 points \mathbf{k} sont suffisantes pour faire converger l'énergie totale des systèmes de rrP3HT cristallin et des mélanges de rrP3HT-C₆₀.

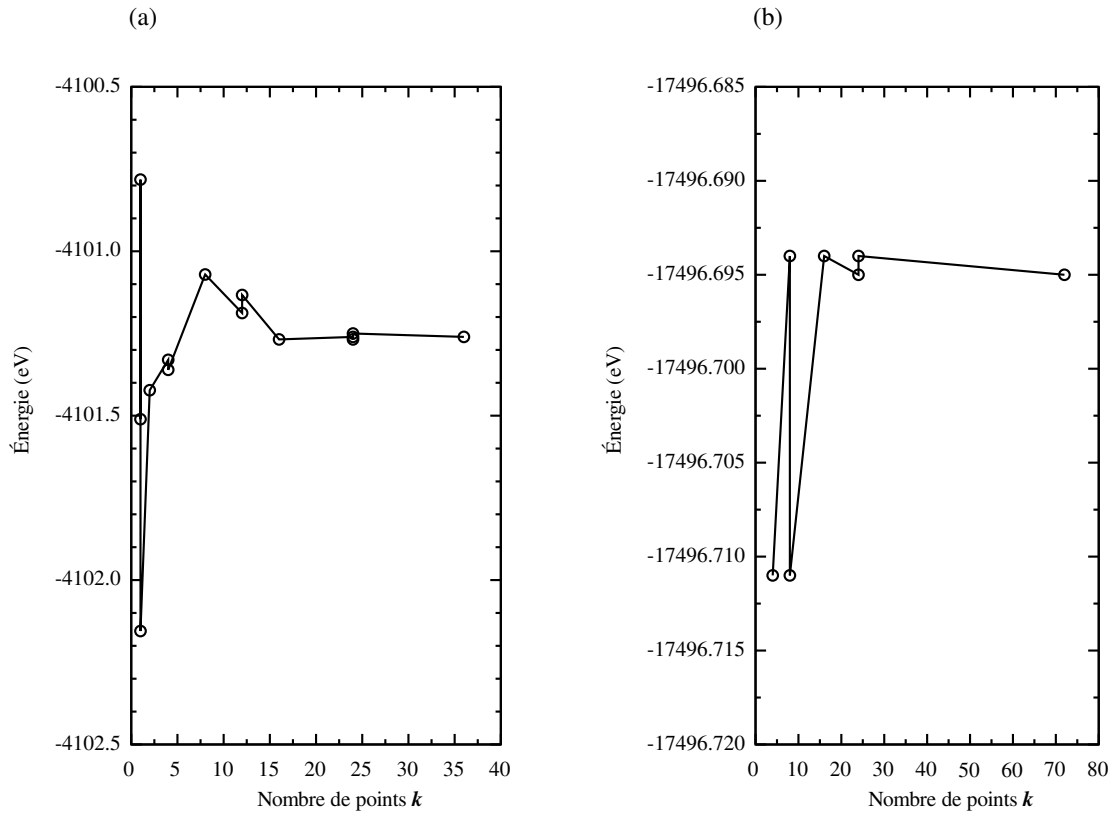


FIGURE 4.2 Convergence du nombre de points \mathbf{k} dans les grilles de Monkhorst-Pack pour les systèmes de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT-C₆₀.

4.2.5 Optimisation de la géométrie

L'optimisation de la géométrie des systèmes périodiques est effectuée à l'aide d'une méthode quasi-newtonienne employant la procédure de Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno (BFGS) pour mettre à jour la matrice hessienne à chaque itération. La procédure BFGS assure une convergence plus rapide de l'optimisation de géométrie que les autres méthodes de mise à jour de la matrice hessienne.[192] Les calculs d'optimisation de géométrie sont effectués pour plusieurs configurations de systèmes de rrP3HT cristallin et de mélanges de rrP3HT-C₆₀ afin d'établir les configurations d'équilibres. Chaque configuration d'un système doit être étudiée séparément en prenant une géométrie initiale similaire à la géométrie convergée, en raison du grand nombre de degrés de liberté des systèmes étudiés. De plus, l'optimisation d'une configuration est effectuée par une série de calculs optimisant les positions des atomes dans des cellules de base de différentes dimen-

sions. En plus de déterminer les dimensions d'équilibre de la cellule de base, ces calculs permettent d'étudier l'influence des contraintes géométriques sur les propriétés électroniques des systèmes.

Un calcul d'optimisation de géométrie est arrêté lorsque la force maximale dans le système passe sous un certain seuil et que l'énergie totale du système est convergée. Le seuil de force est fixé à $7,5 \text{ meV}/\text{\AA}$ pour les systèmes de rrP3HT cristallin et les mélanges de rrP3HT- C_{60} contenant une chaîne de polymère par cellule de base alors qu'il est de $20 \text{ meV}/\text{\AA}$ pour les mélanges ayant plus d'une chaîne de polymère par cellule de base. Quant à l'énergie totale, celle-ci est convergée lorsqu'elle varie de moins de $0,5 \text{ meV}$ entre deux itérations de géométrie.¹

La validité des critères de convergence est assurée en optimisant la géométrie d'une chaîne isolée de rrP3HT. L'énergie totale de cette chaîne est illustrée à la figure 4.3 en fonction de la dimension de la cellule de base dans la direction de la chaîne π -conjuguée. Une valeur de $7,83 \text{ \AA}$ est obtenue comme longueur d'équilibre de la cellule de base, ce qui est légèrement supérieur à la valeur de $7,8 \text{ \AA}$ mesurée expérimentalement.[193]

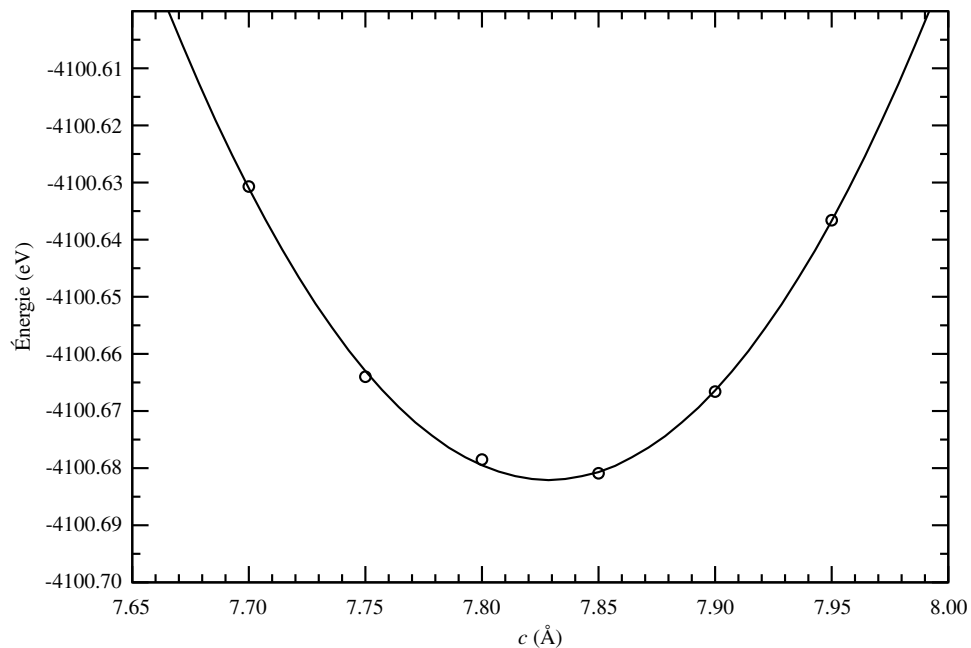


FIGURE 4.3 Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT en fonction de la dimension de la cellule de base dans la direction de la chaîne π -conjuguée. La dimension d'équilibre est de $7,83 \text{ \AA}$.

1. Dans le cas de la configuration d'équilibre du rrP3HT cristallin, les critères de convergence sont resserrés à $2,5 \text{ meV}/\text{\AA}$ pour la force maximale et $0,1 \text{ meV}$ pour la variation d'énergie totale puisque l'énergie totale de cette configuration varie faiblement à proximité de la géométrie d'équilibre.

4.3 Calculs moléculaires

Les calculs sur le rrP3HT et les mélanges de rrP3HT-C₆₀ moléculaires sont effectués à l'aide du logiciel NWCHEM.[185] Ce logiciel est utilisé pour étudier les systèmes dans leur état fondamental ainsi que pour décrire leurs premières transitions électroniques. Les géométries des systèmes moléculaires étudiés sont basées sur les géométries des systèmes périodiques optimisés. Les calculs sont effectués sur des oligomères de rrP3HT en augmentant progressivement leur longueur afin de converger vers les propriétés électroniques et optiques des systèmes périodiques. La précision de ces calculs moléculaires repose sur la sélection judicieuse de la fonctionnelle d'échange-corrélation ainsi que sur l'utilisation d'une base adéquate.

4.3.1 Géométrie moléculaire

La géométrie des systèmes moléculaires est gardée constante au cours des calculs. Ces systèmes sont construits à partir des géométries optimisées par les calculs périodiques effectués avec le logiciel SIESTA. Les différents oligomères et agrégats de rrP3HT présents dans les systèmes moléculaires sont formés en reproduisant le nombre de fois requis les cellules de bases des systèmes périodiques, puis en passivant les extrémités des chaînes à l'aide d'atomes d'hydrogène. De plus, les chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT sont retirées des systèmes, ce qui forme des oligomères de thiophène. Cette simplification des systèmes est justifiée, car les états électroniques frontières à la bande interdite des oligomères de rrP3HT, soit les états impliqués dans le processus photovoltaïque organique, sont similaires à ceux des oligomères de thiophène.² Cette grande ressemblance est clairement illustrée à la figure 4.4 pour des systèmes formés de 12 monomères. De plus, la simplification de la géométrie des systèmes n'abaisse que d'environ 4 % les positions des niveaux HOMO et LUMO et n'augmente que de 2 % la taille de la bande interdite et l'énergie de la première transition électronique.

4.3.2 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Les calculs moléculaires commencent par des calculs DFT qui déterminent les états propres de Kohn-Sham des états fondamentaux des différents systèmes. Ces états sont ensuite utilisés dans les calculs TDDFT en régime linéaire. La fonctionnelle d'échange-corrélation définit le potentiel d'échange-corrélation, nécessaire à la description de l'état fondamental d'un système, ainsi que le noyau d'échange-corrélation adiabatique, utilisé pour étudier les transitions électroniques du

2. Les systèmes moléculaires étudiés dans ce projet de recherche sont formés d'oligomères de thiophène. Toutefois, ce document fait référence à ceux-ci en tant que systèmes ou oligomères de rrP3HT, puisque la géométrie de ces oligomères simplifiés est fixée à la géométrie de différents systèmes périodiques de rrP3HT.

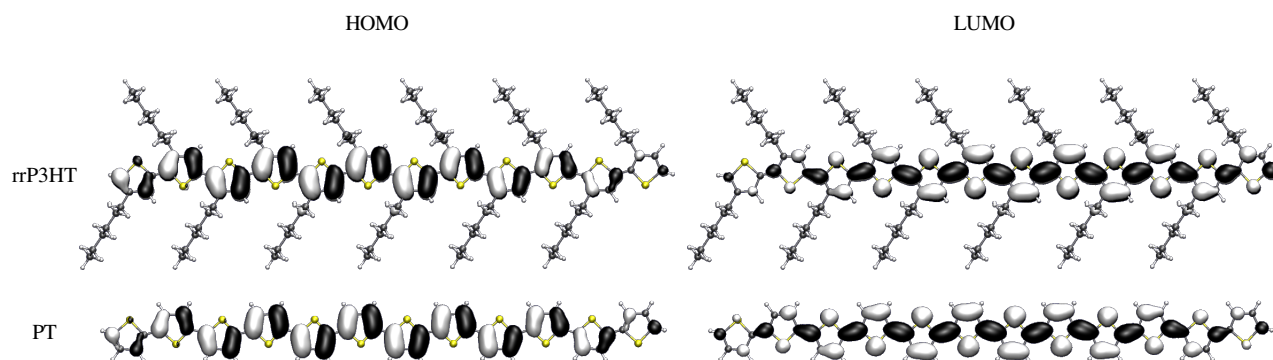


FIGURE 4.4 Fonctions d'ondes HOMO et LUMO d'oligomères isolés de rrP3HT et de PT.

système. La fonctionnelle d'échange-corrélation doit donc reproduire le plus fidèlement possible les propriétés électroniques et optiques des systèmes de rrP3HT et des mélanges de rrP3HT- C_{60} , sans toutefois devoir reproduire les propriétés géométriques de ces systèmes, puisque les calculs sont effectués sans optimisation de géométrie. De plus, la fonctionnelle d'échange-corrélation doit tenir compte des interactions à longue portée en raison de l'importance des effets excitoniques dans les systèmes étudiés.[194]

Les fonctionnelles d'échange-corrélation LDA et GGA décrivent difficilement les transitions électroniques des polymères π -conjugués en raison de la décroissance trop rapide de leur potentiel à longue portée.[168, 169] Les fonctionnelles hybrides corrigent cette situation en incluant une partie d'échange exacte de Hartree-Fock.[195] En effet, il a été montré récemment que la fonctionnelle hybride B3LYP décrit correctement la position des niveaux électroniques ainsi que les effets excitoniques dans les polymères π -conjugués.[196] Cependant, la précision de cette fonctionnelle diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes des polymères.[197] Plusieurs méthodes ont été développées pour modifier le comportement asymptotique des fonctionnelles hybrides et améliorer la description de ces systèmes.[198]

Une des méthodes de correction asymptotique, la méthode CS00 développée par Casida et Salahub, utilise un potentiel total formé par la jonction entre deux potentiels à une distance qui est une fonctionnelle de la densité électronique.[174] À courte portée, le potentiel d'une fonctionnelle hybride est utilisé, alors qu'à longue portée, le potentiel de la fonctionnelle de van Leeuwen and Baerends (LB94) qui possède le bon comportement asymptotique est employé.[199] Une autre des méthodes de correction asymptotique pouvant être employée est la méthode d'atténuation de Coulomb (CAM). Cette méthode fait augmenter la proportion du potentiel d'échange exacte de Hartree-Fock comprise dans le potentiel d'échange-corrélation total lorsque la distance augmente.[175]

Les positions des niveaux électroniques HOMO et LUMO d'oligomères de différentes longueurs de rrP3HT isolés ainsi que du C_{60} isolé sont calculées à l'aide des méthodes de correction asymptotique.

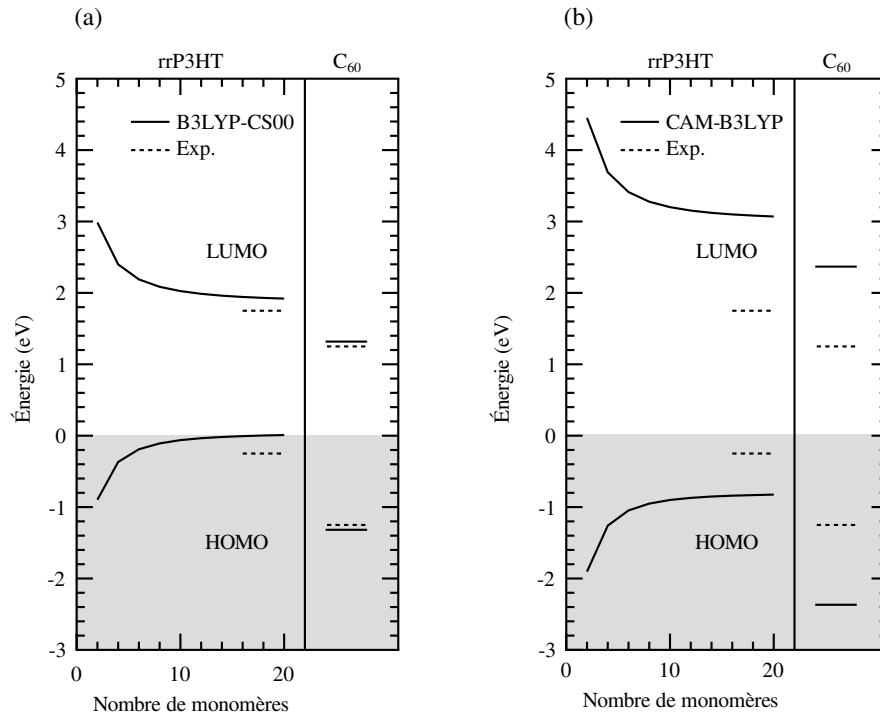


FIGURE 4.5 Niveaux électroniques HOMO et LUMO computationnels et expérimentaux du rrP3HT et du C_{60} isolés. Les positions des niveaux électroniques calculées à l'aide des fonctionnelles d'échange-corrélation (a) B3LYP-CS00 et (b) CAM-B3LYP sont représentées par des lignes pleines, alors que les valeurs expérimentales sont représentées par des lignes pointillées. Le zéro d'énergie des graphiques correspond au centre de la bande interdite du C_{60} . Les niveaux électroniques computationnels du rrP3HT sont donnés en fonction du nombre de monomères formant la chaîne du système. Les positions expérimentales des niveaux électroniques sont adaptées des références [89] et [200, 201] respectivement pour le rrP3HT et le C_{60} isolés.

tiques CS00 et CAM en conjonction avec la fonctionnelle B3LYP. Les résultats computationnels sont comparés aux positions expérimentales de ces niveaux électroniques à la figure 4.5. Pour chacun de ces deux ensembles de valeurs, c'est-à-dire pour les valeurs computationnelles et les valeurs expérimentales, les niveaux électroniques sont décalés de façon à positionner le milieu de la bande interdite du C_{60} isolé au zéro d'énergie des graphiques. Les positions convergées des niveaux électroniques du rrP3HT isolé, obtenus pour une chaîne de 20 monomères de long, ainsi que les positions des niveaux électroniques du C_{60} isolé sont plus proches des valeurs expérimentales lorsque la fonctionnelle B3LYP-CS00 est employée plutôt que la fonctionnelle CAM-B3LYP. De plus, la position des niveaux électroniques du rrP3HT isolé par rapport à la position des niveaux du C_{60} isolé sont aussi mieux décrites par la fonctionnelle B3LYP-CS00 que par la fonctionnelle CAM-B3LYP.

L'énergie de la première transition électronique, formant un exciton singulet dans les chaînes isolées du rrP3HT, est aussi calculée en fonction du nombre de monomères dans les chaînes à l'aide des

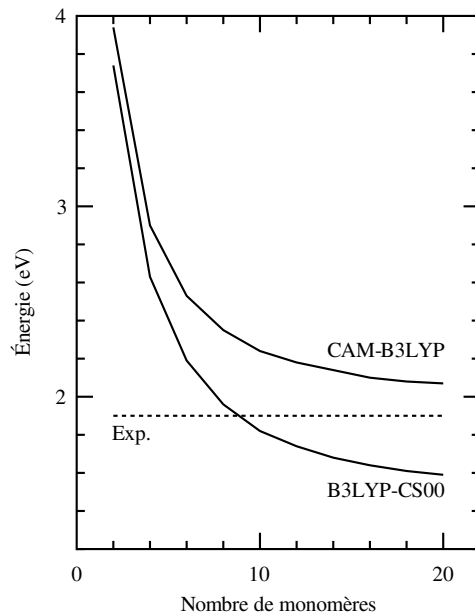


FIGURE 4.6 Énergie computationnelle et expérimentale de la première transition électronique du rrP3HT isolé. Les valeurs calculées par les fonctionnelles B3LYP-CS00 et CAM-B3LYP sont données en fonction du nombre de monomères formant la chaîne du rrP3HT. La valeur expérimentale est tirée de la référence [89].

fonctionnelles B3LYP-CS00 et CAM-B3LYP. La forme de la courbe de l'énergie de transition en fonction de la longueur des chaînes isolées de rrP3HT présentée à la figure 4.6 est similaire pour les deux fonctionnelles. Telles qu'illustrées à cette figure, les énergies de la transition calculées à l'aide des fonctionnelles CAM-B3LYP et B3LYP-CS00 convergent respectivement vers une valeur légèrement supérieure et une valeur inférieure à l'énergie de la transition expérimentale. L'énergie de liaison des excitons singulets, qui est de l'ordre de 0,5 eV dans les semiconducteurs organiques, est mieux décrite par la fonctionnelle B3LYP-CS00 que par la fonctionnelle CAM-B3LYP. En effet, en approximant cette énergie de liaison comme étant la différence entre la largeur de la bande interdite et l'énergie de la première transition, les calculs employant la fonctionnelle B3LYP-CS00 convergent vers une énergie de liaison de 0,3 eV alors que ceux employant la fonctionnelle CAM-B3LYP convergent vers une énergie de liaison de 2 eV.

La fonctionnelle B3LYP-CS00, décrivant mieux la position des niveaux électroniques ainsi que l'énergie de liaison des excitons singulets, est donc sélectionnée pour étudier les propriétés électroniques et optiques des systèmes de rrP3HT et des mélanges de rrP3HT-C₆₀.

4.3.3 Base

Les bases utilisées pour effectuer les calculs moléculaires à l'aide du logiciel NWChem sont formées de fonctions gaussiennes. Dans ces bases notées $X - YZG$, chacune des fonctions représentant une orbitale atomique est formée d'une ou plusieurs fonctions gaussiennes. La valeur X correspond au nombre de fonctions gaussiennes formant chaque fonction de base représentant une orbitale atomique de coeur. Les valeurs Y et Z indiquent que deux fonctions de base, qui sont respectivement formées d'une combinaison linéaire de Y et Z fonctions gaussiennes, sont utilisées pour représenter chaque orbitale de valence. Les bases possédant deux chiffres après le tiret sont donc des bases double-zéta. De plus, des fonctions de polarisation peuvent être ajoutées aux fonctions de base, ce qui est indiqué dans la notation par l'ajout d'un astérisque.

La figure 4.7 présente l'énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT longue de 12 monomères calculée en utilisant différentes bases gaussiennes. Cette énergie converge rapidement en passant de la base 3-21G à la base 6-311G*, autrement dit en augmentant la taille de la base employée dans les calculs. La base 6-31G*, menant à une énergie totale convergée, est employée pour l'étude des systèmes de rrP3HT et des mélanges de rrP3HT-C₆₀, car il s'agit de la plus petite base recommandée pour effectuer des calculs TDDFT. Cette base est donc appropriée pour étudier l'influence de l'empilement π dans ces systèmes, car les empilements de chaînes de rrP3HT augmentent considérablement la taille des systèmes.

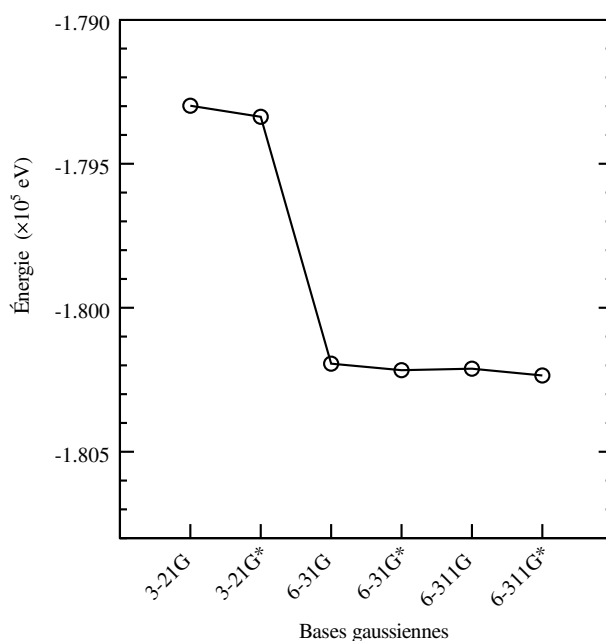


FIGURE 4.7 Énergie totale d'une chaîne isolée de rrP3HT formée de 12 monomères en fonction de la base gaussienne employée dans les calculs DFT. La taille des bases croît en allant de la base 3-21G à la base 6-311G*.

Chapitre 5

Étude du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier

Les propriétés du rrP3HT cristallin calculées à l'aide des logiciels SIESTA et NWCHEM sont présentées dans ce chapitre. Ce dernier se divise en deux sections traitant dans l'ordre des propriétés géométriques et des propriétés électroniques et optiques du rrP3HT cristallin.

5.1 Propriétés géométriques

L'optimisation de la géométrie et de la configuration cristalline du rrP3HT est faite en plusieurs étapes. Tout d'abord, la géométrie d'une chaîne isolée de rrP3HT est optimisée, ce qui permet d'obtenir la dimension d'équilibre de la cellule de base dans la direction du vecteur \mathbf{c} , c'est-à-dire dans la direction de la chaîne principale π -conjuguée. Les dimensions de la cellule de base dans les deux autres directions sont prises suffisamment grandes pour que la chaîne de rrP3HT ne ressente pas les chaînes adjacentes. L'optimisation de géométrie présentée à la sous-section 4.2.5 permet d'obtenir la dimension d'équilibre de 7,83 Å pour une cellule de base contenant deux monomères. Cette valeur, très proche des valeurs expérimentales, valide les critères de convergence employés pour l'optimisation de la géométrie des systèmes.

Par la suite, la dimension d'équilibre $\|\mathbf{c}\|$ pour une chaîne isolée de rrP3HT est employée pour construire les cellules de base de différentes configurations cristallines du rrP3HT.¹ L'optimisation de la géométrie des configurations illustrées à la figure 5.1 est effectuée en maintenant la dimension c fixe à la valeur d'équilibre de la chaîne isolée de rrP3HT. Les deux autres dimensions, soit les dimensions de la cellule de base dans la direction des chaînes latérales d'alkyles et dans la direction de l'empilement π , sont optimisées pour les trois configurations cristallines étudiées.

La configuration I correspond à un empilement simple des chaînes de rrP3HT. L'énergie minimale de cette configuration, qui stabilise les chaînes isolées de rrP3HT d'environ 475 meV/monomère, est atteinte lorsque la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π est de 5 Å. Quant à la configuration II, celle-ci correspond à un empilement pour lequel deux chaînes consécutives dans la direction \mathbf{a} sont reliées par une symétrie de rotation C_2 d'axe parallèle à la direction \mathbf{b} . La cellule de base de cette configuration contient donc deux fois plus d'atomes que la cellule de base de la configuration I. L'énergie minimale du cristal de rrP3HT dans la configuration II est obtenue lorsque la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π est de 4,5 Å. Cette configuration

1. Les longueurs $\|\mathbf{a}\|$, $\|\mathbf{b}\|$ et $\|\mathbf{c}\|$ des vecteurs formant les cellules de base des différents systèmes sont respectivement notées a , b et c

est 375 meV/monomère plus stable que les chaînes isolées de rrP3HT, ce qui implique qu'elle est légèrement moins stable que la configuration I. Finalement, la configuration III est un empilement pour lequel deux chaînes consécutives dans la direction \mathbf{b} sont reliées par une symétrie de rotation C_2 d'axe parallèle à la direction \mathbf{c} . Cette configuration contient donc deux chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la direction de l'empilement π . L'énergie totale de la configuration III à l'équilibre est 875 meV/monomère inférieure à l'énergie des chaînes isolées, ce qui fait de celle-ci la configuration la plus stable. Cette configuration atteint sa géométrie d'équilibre lorsque la dimension de la cellule de base dans la direction de l'empilement π est de 6,84 Å.

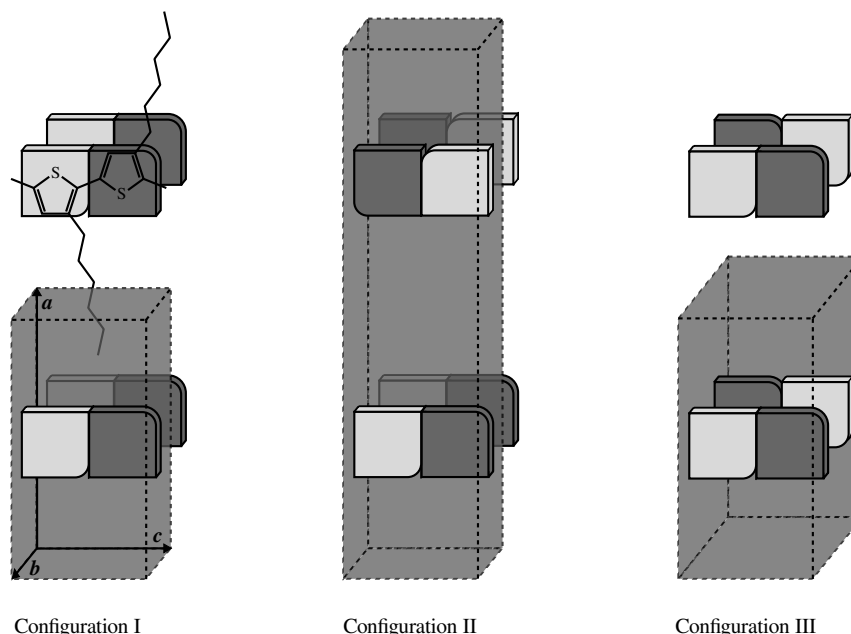


FIGURE 5.1 Schéma de différentes configurations d'empilement cristallin du rrP3HT. La couleur d'un rectangle représentant un monomère indique l'orientation de la chaîne latérale d'alkyle. Un rectangle gris pâle signifie que la chaîne latérale possède une composante dans la direction $+\mathbf{b}$ alors qu'un rectangle gris foncé signifie que la chaîne latérale possède une composante dans la direction $-\mathbf{b}$. De plus, l'arrondi du rectangle indique la position d'attache de la chaîne latérale d'alkyle.

Au premier abord, la variation de la stabilité des configurations peut être associée aux différentes distributions spatiales des chaînes latérales d'alkyles. En effet, comme illustrée à la figure 5.2, seule la configuration III permet une répartition uniforme dans l'espace des chaînes latérales d'alkyles. Dans cette configuration, la distance entre les chaînes latérales d'alkyles est de 4,5 Å, ce qui est proche de la distance de 4,35 à 4,48 Å attendue pour des cristaux de polyéthylène.[202, 203] À la figure 5.2, la représentation de la géométrie d'équilibre de chacune des configurations cristallines est simplifiée en retirant les atomes d'hydrogène et en ne représentant que les atomes de carbone des chaînes latérales d'alkyles au premier plan par des sphères. Dans la configuration I, les chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT sont plus proches les unes des autres dans la direction \mathbf{b} que dans la direction \mathbf{c} . De plus, dans la configuration II, bien qu'il existe une certaine interdigitation des

chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT dans la direction \mathbf{a} , la répartition de ces chaînes dans le plan formé des vecteurs \mathbf{b} et \mathbf{c} demeure la même que pour la configuration I. Finalement, une combinaison des configurations II et III peut être exclue, car les chaînes latérales d'alkyles se chevaucheraient dans le plan formé des vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} .

La répartition uniforme des chaînes latérales d'alkyles est importante, car elle permet de minimiser la répulsion stérique entre ces chaînes. La répulsion stérique entre les chaînes d'alkyles peut être considérée de la façon suivante. Lorsque deux chaînes d'alkyles se rapprochent, leurs orbitales C-H liantes remplies commencent à interagir. Chaque paire d'orbitales forme ainsi un état liant et un état antiliant.[204] Ce système d'états est au total antiliant, ce qui est défavorable et implique une répulsion entre les chaînes d'alkyles. La configuration III, en minimisant la répulsion stérique entre les chaînes latérales d'alkyles, permet un empilement π plus compact des chaînes principales du rrP3HT que les configurations I et II, ce qui justifie la plus grande stabilité de la configuration III du cristal de rrP3HT. La grande influence des interactions entre les chaînes latérales d'alkyles sur la configuration cristalline du rrP3HT a récemment été confirmée par une étude portant sur les énergies d'interactions du système, incluant l'énergie d'interaction de van der Waals.[205] De plus, l'empilement π compact de la configuration III du cristal de rrP3HT s'approche de l'empilement préférentiel des monomères de thiophène, c'est-à-dire un empilement cofacial antiparallèle de monomères distancés de 3,4 Å.[206]

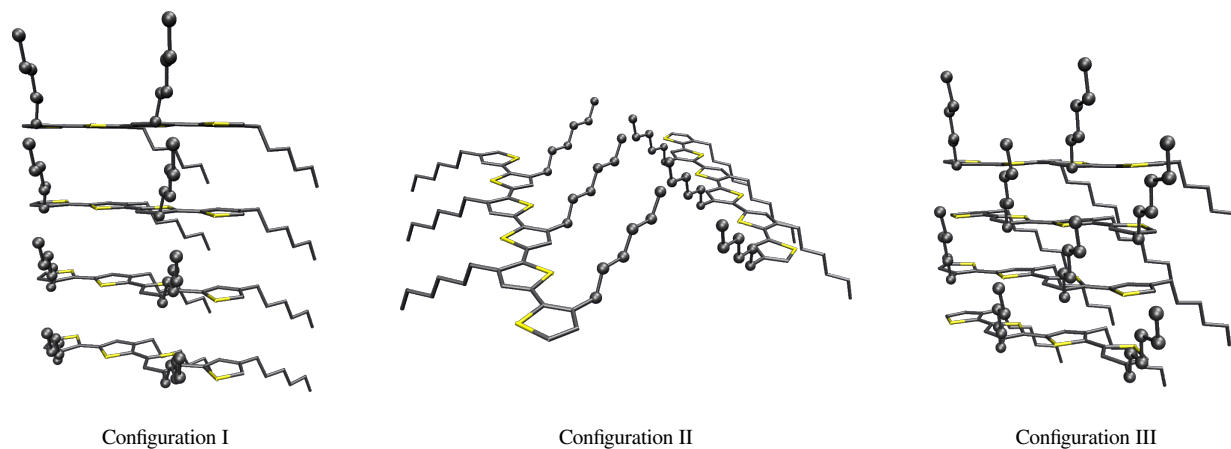


FIGURE 5.2 Vue des chaînes latérales d'alkyles des trois configurations du cristal de rrP3HT. Les atomes d'hydrogène sont omis et seuls les atomes de carbone des chaînes latérales d'alkyles en avant-plan sont représentés par des sphères.

La figure 5.3 présente la surface d'énergie totale par cellule de base de la configuration III du rrP3HT cristallin en fonction des dimensions a et b de cette cellule. Une interpolation cubique est employée pour former cette surface entre les valeurs d'énergie totale obtenues par l'optimisation de la géométrie d'une trentaine de cellules de base de différentes dimensions a et b fixes. La figure 5.3 illustre clairement que les variations d'énergie à proximité du minimum de la surface, identifié

par une croix sur le graphique de droite, sont très faibles en amplitude. En effet, la variation d'énergie totale entre les deux extrêmes de l'échelle de tons de gris du graphique de droite est de 10 meV. Cependant, la précision des valeurs apparaissant sur ces deux graphiques, déterminée en optimisant la géométrie des cellules de base à partir de différentes géométries de départ, est de l'ordre de 1 meV. Cette précision sur l'énergie se traduit par une incertitude de 0,05 Å sur les dimensions a et b . La géométrie optimisée pour les dimensions d'équilibre de la cellule de base du rrP3HT cristallin dans la configuration III est illustrée à la figure 5.4.

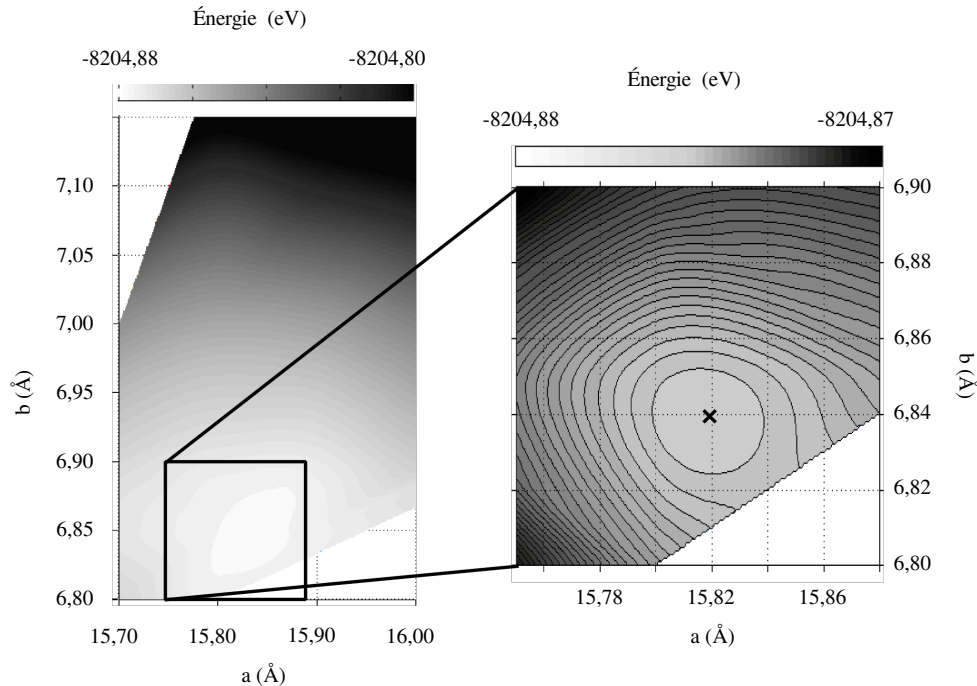


FIGURE 5.3 Graphiques de la surface d'énergie totale par cellule de base de la configuration III du rrP3HT cristallin en fonction des dimensions a et b de la cellule. Le graphique de droite indique la position du minimum d'énergie par une croix.

Les dimensions obtenues pour la cellule de base optimisée du rrP3HT cristallin dans la configuration III ainsi que les différents paramètres internes à cette cellule de base sont données au tableau 5.1. De plus, ce tableau rappelle les valeurs computationnelles et expérimentales provenant de la littérature qui sont présentées à la section 2.1.1 et présente les valeurs publiées dans la littérature suite aux calculs effectués dans le cadre de ce projet. Les paramètres du tableau 5.1 sont représentés à la figure 5.5 sur la structure cristalline optimisée du rrP3HT dans la configuration III. Il est à noter que les paramètres γ et δ_c ont été gardés constants respectivement à des valeurs de 90° et $0,5c$ lors de l'optimisation de la géométrie. La valeur de γ est fixée à 90° lors de l'optimisation de la géométrie afin de former une cellule de base orthorhombique. Ce choix est effectué, car les cellules de base sont décrites par la littérature comme étant orthorhombiques ou légèrement monocliniques.

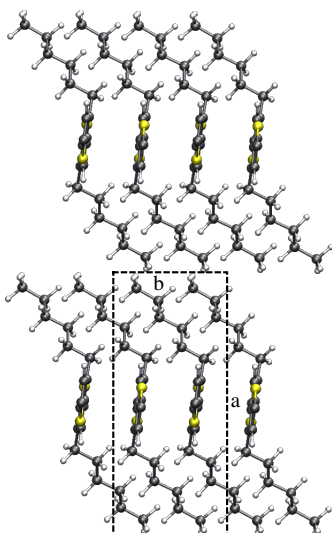


FIGURE 5.4 Géométrie optimisée de la configuration III du cristal de rrP3HT.

La valeur obtenue pour a est légèrement inférieure aux valeurs présentes dans la littérature alors que la valeur de c est légèrement supérieure celles-ci. Néanmoins, les valeurs de a et c calculées sont comprises à l'intérieur de l'incertitude sur les valeurs expérimentales obtenues par Brinkmann et Rannou grâce à l'étude de clichés de diffraction SAED effectués sur des domaines monocristallins de rrP3HT.[57]

La valeur obtenue pour la dimension b est plus éloignée des valeurs de la littérature. En effet, la valeur calculée est 11 à 12 % inférieure à la majorité des valeurs de la littérature. Cependant, la valeur récemment calculée par Xie *et al.* se rapproche à seulement 3,5 % de la valeur obtenue dans ce travail.[207] La valeur de θ_1 calculée est très proche de la valeur obtenue par Prosa *et al.*[73] Cependant, ces valeurs sont plus faibles que les valeurs obtenues par les plus récentes études computationnelles et expérimentales. Néanmoins, en considérant la valeur de θ_1 avec les valeurs de b et γ , il est possible de déterminer que la distance entre les chaînes principales dans la direction de l'empilement π , définie perpendiculairement au plan de ces chaînes, est correctement décrite par les calculs effectués. Cette distance, illustrée à la figure 5.5 par la variable d_{\perp} , est évaluée à 3,4 Å. Cette valeur a été confirmée récemment par l'étude computationnelle de Dag *et al.*[205] ainsi que par l'étude expérimentale de Kayunkid *et al.*[203] De plus, l'étude de Xie *et al.*[207] obtient une valeur similaire de 3,5 Å.

La valeur de θ_2 calculée est négative, telle que les valeurs obtenues par les plus récentes études publiées dans la littérature. Cet angle négatif confère une conformation zigzag aux chaînes de rrP3HT dans le plan défini par les vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{b} . La valeur de l'angle θ_3 obtenue est quant à elle similaire à la valeur calculée par Xie *et al.*[207] De plus, la combinaison de l'angle θ_2 avec l'angle θ_3 permet aux chaînes latérales d'alkyles d'entrer dans la cellule de base sans s'interdigiter, comme

TABLEAU 5.1 Paramètres de la cellule de base du rrP3HT cristallin.

		a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ (deg.)	θ_1 (deg.)	θ_2 (deg.)	θ_3 (deg.)	θ_4 (deg.)	δ_c (c)
Ce travail		15,82	6,84	7,83	90,0	6,9	-39,2	34,1	94,2	0,5
Calcul	Réf.									
Xie <i>et al.</i>	[207]	17,09	7,09	7,80	101,0	19,2	-21,5	35,8	93,3	0,5
Dag <i>et al.</i>	[205]	16,76	7,81	7,70	90,0	29,2	—	—	97,6	0,5
Northrup	[75]	—	7,60	7,60	90,0	23,0	—	0	0	0,0
Expérience	Réf.									
Kayunkid <i>et al.</i>	[203]	16,00	7,80	7,80	86,5	26,0	-29,0	0	90,0	—
Prosa <i>et al.</i>	[67, 73]	16,80	7,66	7,70	90,0	5,0	—	15,0	89,0	0,5
Tashiro <i>et al.</i>	[74]	16,63	7,75	7,77	90,0	—	—	—	—	0,5
Brinkmann <i>et al.</i>	[57]	16,00	7,80	7,80	93,5	—	—	—	—	—

proposé par le modèle incliné de Tashiro *et al.*[74] Le modèle incliné de Tashiro considère que l'angle θ_3 est nul et prévoit une valeur de θ_2 de 50° pour accommoder la longueur des chaînes latérales à la dimension a de la cellule de base. Dans ce travail, en considérant l'angle θ_3 de $34,1^\circ$, l'angle obtenu par trigonométrie sphérique entre les chaînes latérales et la direction \mathbf{a} est de $\theta = 50,1^\circ$, soit une valeur presque identique à celle prévue par le modèle de Tashiro.

Finalement, l'angle diédral θ_4 obtenu est proche de 90° , tel que les valeurs obtenues par les plus récentes études parues dans la littérature.

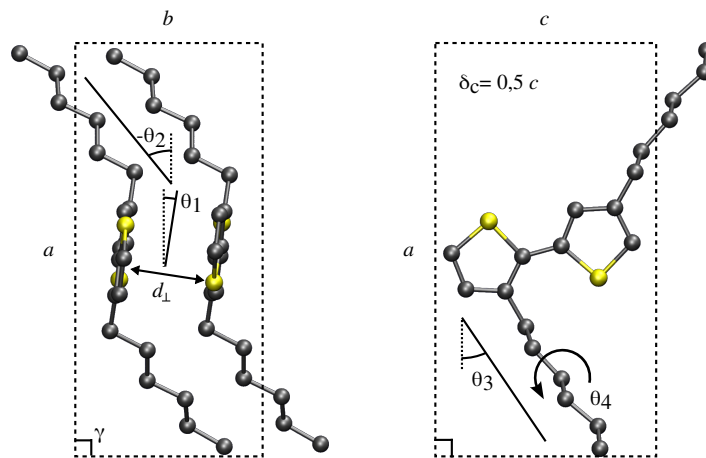


FIGURE 5.5 Schéma des différents paramètres définissant la structure cristalline optimisée du rrP3HT dans la configuration III. Les paramètres γ et δ_c sont respectivement fixés à 90° et $0,5c$ lors de l'optimisation de géométrie.

En bref, les dimensions d'équilibre de la cellule de base, ainsi que l'inclinaison des chaînes principales du rrP3HT et des chaînes latérales d'alkyles dans cette cellule, mènent à la formation d'un empilement π compact des chaînes principales du polymère sans interdigitation des chaînes latérales d'alkyles. Des études théoriques et expérimentales récentes ont confirmé ces propriétés de la structure géométrique du rrP3HT cristallin.[203, 205, 207]

5.2 Propriétés électroniques et optiques

Systèmes périodiques

Les propriétés électroniques des systèmes périodiques de rrP3HT cristallin sont calculées à partir de la géométrie optimisée de la configuration la plus stable, soit la configuration III. La figure 5.6 (a) illustre la structure de bandes de ces systèmes. Cette figure montre une dispersion importante des bandes dans les directions de l'empilement π et des chaînes principales, c'est-à-dire dans les directions Γ -X et Γ -X', où $X = (0, \pi/b, 0)$ et $X' = (0, 0, \pi/c)$. Cette structure de bandes est très proche de la structure de bandes récemment calculée par Dag *et al.* à l'aide de la DFT avec une fonctionnelle GGA.[205] De plus, la structure de bandes présente aussi des similitudes avec la structure de bandes des cristaux de PT s'assemblant en structure d'arêtes de poisson.[208] En effet, telle qu'observée pour les cristaux de PT, la présence de deux chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la configuration III double le nombre de bandes dans la zone de Brillouin. Également, l'interaction interchaîne mène à un dédoublement et à une séparation de la bande HOMO ainsi que de la bande LUMO à Γ .

La structure de bandes du rrP3HT cristallin de la figure 5.6 (a) possède de nombreuses dégénérescences aux points X et X'. Ces dégénérescences indiquent l'existence de deux éléments de symétrie dans la cellule de base qui replient les bandes dans la première zone de Brillouin. Les dégénérescences de bandes à X' sont dues à la symétrie 2_1 reliant deux monomères consécutifs dans une chaîne du polymère, c'est-à-dire une rotation de 180° suivie d'une translation d'une demi-cellule de base dans la direction des chaînes principales. Quant aux dégénérescences à X, celles-ci sont causées par la symétrie de rotation C_2 reliant les deux chaînes de rrP3HT dans la cellule de base.

La structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration III présente aussi plusieurs croisements de bandes ainsi que deux croisements de bandes évités en raison de la grande dispersion des bandes. Ces croisements de bandes évités sont encadrés et identifiés par les lettres CBE à la figure 5.6 (a). Ce comportement des bandes est aussi observé dans la structure de bandes du PT cristallin et peut être expliqué de la façon suivante.[208] Les bandes d'un système peuvent se croiser lorsque les interactions entre les états de ces bandes sont impossibles, c'est-à-dire lorsque les états

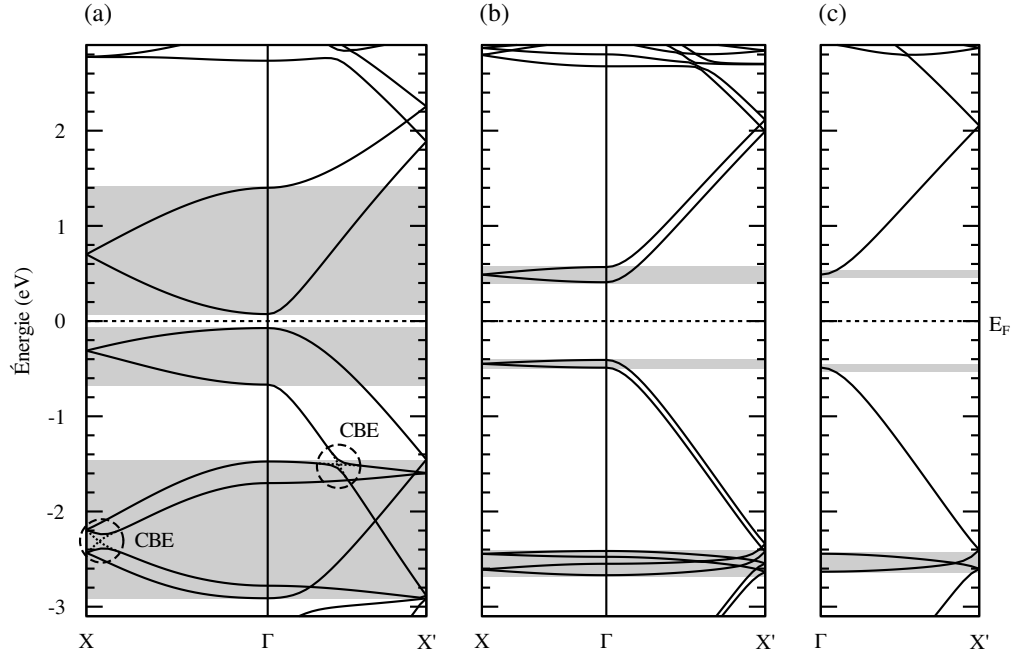


FIGURE 5.6 Structure de bandes de différents systèmes de rrP3HT. (a) Structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration III. Les croisements de bandes évités (CBE) sont encadrés. (b) Structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration I. (c) Structure de bandes de chaînes isolées de rrP3HT. Les structures de bandes sont données dans les directions Γ -X et Γ -X', où $X = (0, \pi/b, 0)$ et $X' = (0, 0, \pi/c)$.

sont de symétrie différente. Inversement, les bandes dont les états possèdent la même symétrie doivent éviter de se croiser. Dans la structure de bandes du rrP3HT cristallin, les CBE impliquent des bandes d'états π . Le CBE observé dans la direction Γ -X fait intervenir des états symétriques par rapport à la symétrie de rotation C_2 alors que le CBE observé dans la direction Γ -X' fait intervenir des états antisymétriques par rapport à la symétrie 2_1 . Selon la règle du croisement des bandes, plusieurs autres croisements de bandes observés à la figure 5.6 (a) devraient être évités en raison de la symétrie des états. Cependant, le repliement des bandes, causé par les éléments de symétrie présents dans la cellule de base du rrP3HT cristallin, provoque artificiellement ces croisements de bandes. Ce type de croisements est clairement illustré en dépliant la structure de bandes par rapport aux éléments de symétrie.

Afin de simplifier davantage l'analyse de la structure de bandes du rrP3HT cristallin à l'équilibre, la structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration I et celle de chaînes isolées de rrP3HT sont respectivement illustrées à la figure 5.6 (b) et (c). Ces structures de bandes permettent aussi d'apprécier l'importance de l'empilement π en observant la variation de la dispersion des bandes lors du passage d'un type d'empilement π à un autre. La ressemblance entre les structures électroniques du rrP3HT cristallin dans les configurations I et III est amplifiée en calculant la

structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration I pour une supercellule composée de deux cellules de base dans la direction de l'empilement π . En procédant de cette façon, la symétrie de translation fabriquée entre les deux chaînes de polymère de la supercellule dans la direction de l'empilement π force le repliement des bandes dans la première moitié de la zone de Brillouin dans la direction Γ -X et crée les dégénérescences de bandes au point X. Les bandes d'états qui sont similaires dans les trois systèmes sont indiquées à la figure 5.6 par des zones ombragées. Chacune des paires de bandes du rrP3HT cristallin dans les configurations I et III est associée à une seule bande des chaînes isolées de rrP3HT, car ce dernier système est formé d'une seule chaîne de rrP3HT par cellule de base. De plus, la structure de bandes des chaînes isolées de rrP3HT n'est pas donnée dans la direction Γ -X, car ce système unidimensionnel ne présente aucune dispersion dans cette direction.

La structure de bandes de chaînes isolées de rrP3HT ressemble fortement à la structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration I lorsque le dédoublement des bandes est omis. En effet, la dispersion et le comportement des bandes dans la direction Γ -X' ainsi que la largeur de la bande interdite sont quasi identiques pour les deux systèmes. Le rapprochement des chaînes de rrP3HT dans la direction du vecteur \mathbf{b} jusqu'à une distance de 5 Å forme la configuration I du cristal et occasionne une faible dispersion des bandes dans la direction Γ -X, tel qu'illustré à la figure 5.6 (b).

Le passage du rrP3HT cristallin de la configuration I à la configuration III cause une augmentation marquée de la dispersion des bandes dans la direction Γ -X, ce qui entraîne une grande diminution de la largeur de la bande interdite à Γ et provoque les CBE. Ce comportement est attribué au rapprochement des chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π , qui passent d'une distance de 5,0 Å dans la configuration I à une distance de 3,4 Å dans la configuration III. Ce rapprochement des chaînes de rrP3HT entraîne une augmentation du recouvrement des fonctions d'ondes π , et par conséquent, agrandit la dispersion des bandes dans la direction Γ -X. Les structures de bandes présentées à la figure 5.6 illustrent aussi clairement que, en plus d'influencer la dispersion des bandes dans la direction Γ -X, les interactions interchaînes π - π influencent le comportement des bandes dans la direction Γ -X'.

Le comportement des bandes par rapport à l'augmentation des interactions π - π peut être expliqué en considérant la nature des fonctions d'ondes qui sont illustrées à la figure 5.7. Les fonctions d'ondes identifiées à la figure 5.7 par les chiffres 1, 2, 5 et 7 ne possèdent pas de noeuds dans la direction de l'empilement π entre les chaînes de rrP3HT, alors que les fonctions d'ondes identifiées par les chiffres 3, 4, 6 et 8 possèdent chacune un noeud dans cette direction. Cette propriété permet d'attribuer un caractère liant aux fonctions d'ondes 1, 2, 5 et 7 et un caractère antiliant aux fonctions d'ondes 3, 4, 6 et 8 par rapport aux interactions interchaînes dans la direction de l'empilement π . Le rapprochement des chaînes de rrP3HT dans cette direction entraîne une stabilisation en énergie des fonctions d'ondes à caractère liant et une déstabilisation des fonctions

d'ondes à caractère antiantiant, ce qui est clairement illustré à la figure 5.6 (a) et (b). Dans les deux régions ombragées de plus haute énergie de ces figures, le passage du rrP3HT cristallin de la configuration I à la configuration III cause donc un écartement des paires de bandes à Γ . Le même comportement est observé pour la région ombragée de plus basse énergie lorsque les deux CBE sont omis et que les bandes sont prises comme si elles suivaient les lignes pointillées.

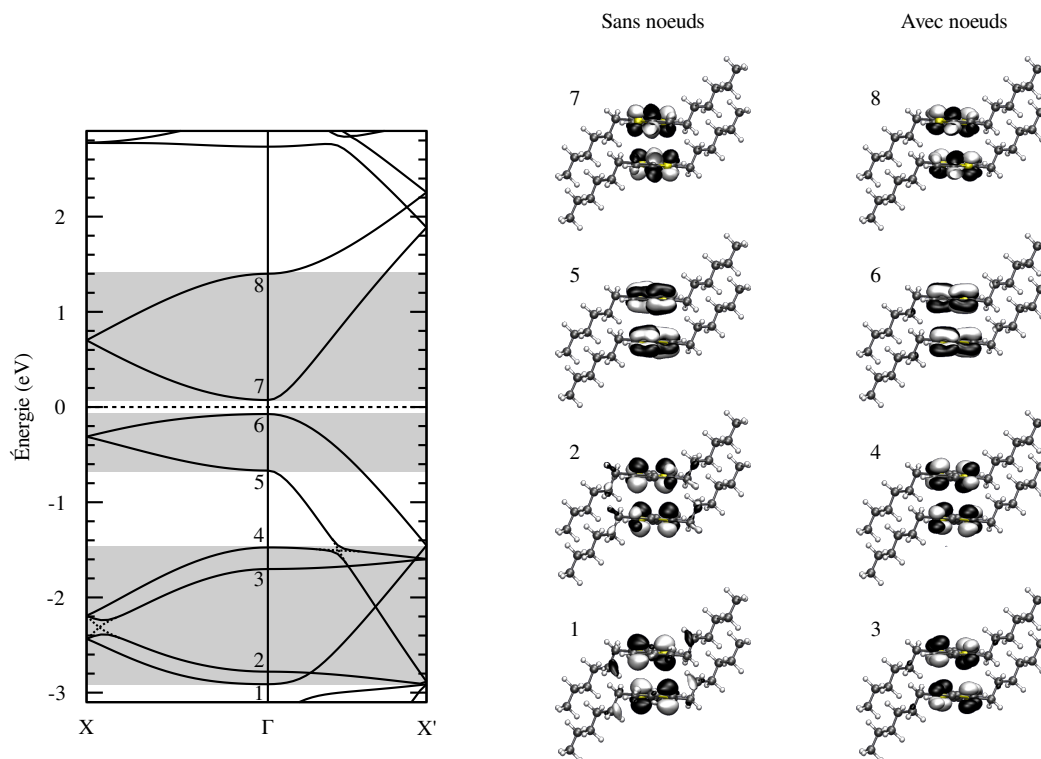


FIGURE 5.7 Structure de bandes et fonctions d'ondes du rrP3HT cristallin dans la configuration III. Les fonctions d'ondes sont classées selon la présence ou non d'un noeud entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π .

Systèmes moléculaires

La position des niveaux électroniques HOMO et LUMO, la largeur de la bande interdite et les transitions électroniques sont également étudiées dans les systèmes moléculaires. Cette étude est effectuée à l'aide de la fonctionnelle B3LYP combinée à la correction asymptotique CS00 qui compense la décroissance trop abrupte du potentiel d'échange-corrélation. Cette fonctionnelle corrigée à longue portée est privilégiée, car elle permet de décrire adéquatement les propriétés électroniques et optiques du rrP3HT. L'étude des systèmes moléculaires représente les propriétés électroniques et optiques des systèmes réels, c'est-à-dire des couches minces formées de chaînes de polymère ayant des longueurs de conjugaison finies. En effet, dans le cas des systèmes réels de rrP3HT, les domaines cristallins sont formés par des chaînes constituées de 10 à 15 monomères.[109] Il est à noter que

les propriétés électroniques et optiques des oligomères sont généralement proportionnelles à $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes. En représentant les propriétés des oligomères en fonction de $1/n$, il est alors simple d'obtenir les propriétés des polymères par extrapolation, en considérant une valeur de n qui tend vers l'infinie.

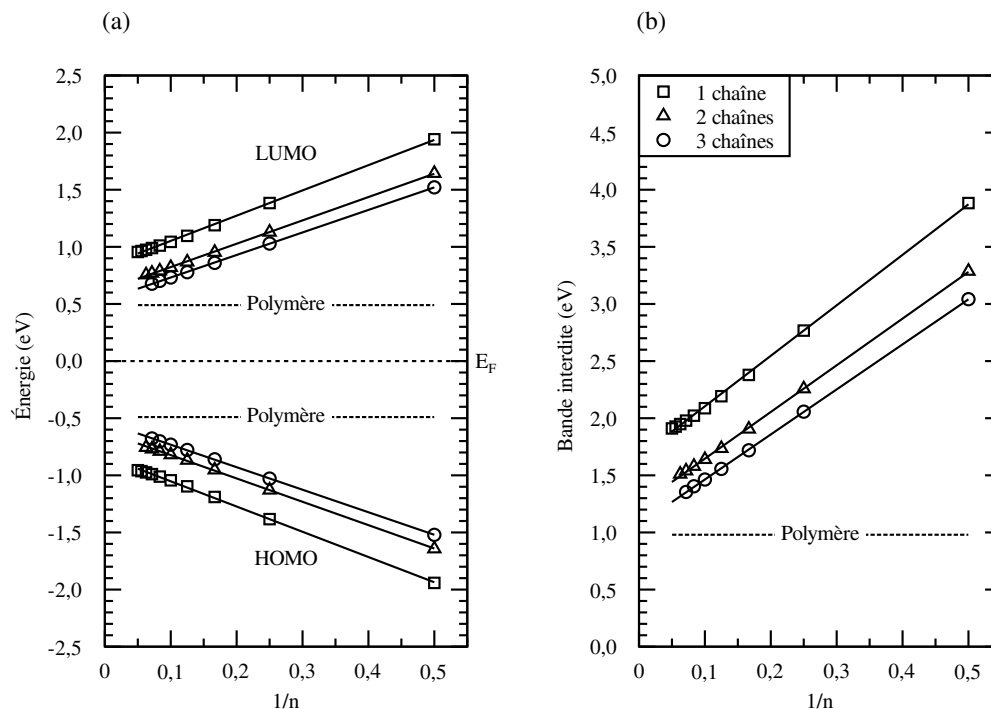


FIGURE 5.8 Graphiques des propriétés électroniques d'oligomères de rrP3HT en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères formant les chaînes des oligomères. Les propriétés sont tracées pour des chaînes isolées et des empilements π de deux et trois chaînes. De plus, les propriétés obtenues pour une chaîne périodique de rrP3HT sont représentées par des lignes pointillées. (a) Position des niveaux électroniques HOMO et LUMO. (b) Largeur de la bande interdite.

Les propriétés électroniques des chaînes isolées de rrP3HT et des empilements π de deux et trois chaînes sont présentées à la figure 5.8 en fonction de $1/n$. La variation de la position des niveaux électroniques et de la largeur de la bande interdite pour les chaînes isolées de rrP3HT correspond bien aux résultats obtenus par calculs DFT trouvés dans la littérature. En effet, pour les chaînes isolées, les pentes des droites illustrées à la figure 5.8 sont seulement 5 % inférieures aux valeurs obtenues par Fabiano *et al.* à l'aide de la fonctionnelle B3LYP.[209] La variation plus lente des propriétés électroniques en fonction de la longueur des oligomères obtenue est probablement due à la correction CS00 apportée à la fonctionnelle B3LYP. Toutefois, la correction CS00 n'arrive pas à remédier à la sous-estimation de la largeur de la bande interdite des polymères lorsque celle-ci est extrapolée à partir des résultats obtenus pour les oligomères.[163] La figure 5.8 illustre aussi que la formation des empilements π de deux et trois chaînes de rrP3HT cause une diminution

presque constante de la largeur de la bande interdite avec la longueur des chaînes. De plus, cette diminution est cohérente avec la réduction de 0,83 eV obtenue pour les systèmes périodiques. En effet, la largeur de la bande interdite diminue d'environ 0,50 eV en passant de chaînes isolées de rrP3HT à des empilements π de deux chaînes, et diminue d'environ 0,15 eV supplémentaire en passant à des empilements π de trois chaînes.

Les niveaux électroniques ainsi que les fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques sont présentés aux figures 5.9, 5.10 et 5.11 respectivement pour les systèmes de chaînes isolées, d'empilements π de deux chaînes et d'empilements π de trois chaînes. Dans ces systèmes, les chaînes de rrP3HT sont formées de 10 monomères. Dans le cas des chaînes isolées, la première transition électronique s'effectue à une énergie de 1,82 eV entre les états HOMO et LUMO. Les fonctions d'ondes de ces deux états sont antisymétriques par rapport à la symétrie 2_1 reliant deux monomères consécutifs dans une chaîne du rrP3HT. Dans les cas des empilements π de deux et trois chaînes, la situation est plus complexe. La transition électronique de plus basse énergie dans chacun de ces systèmes implique toujours l'état HOMO et l'état LUMO. Cependant, cette transition, illustrée par une flèche pointillée aux figures 5.10 et 5.11, possède une force d'oscillateur négligeable en raison de la différence de symétrie entre les états HOMO et LUMO. En effet, dans les empilements π de deux et trois chaînes, les fonctions d'ondes HOMO et LUMO sont respectivement antisymétriques et symétriques par rapport à la symétrie C_2 reliant les chaînes de l'empilement. La première transition électronique ayant une force d'oscillateur appréciable dans les empilements π de deux et trois chaînes, illustrée par une flèche pleine aux figures 5.10 et 5.11, s'effectue entre l'état HOMO-2 ou HOMO-3 et l'état électronique LUMO. Cette transition, ayant lieu à une énergie de 1,65 eV pour les empilements π de deux chaînes et à une énergie de 1,59 eV pour les empilements π de trois chaînes, implique alors des fonctions d'ondes symétriques par rapport à la symétrie C_2 .

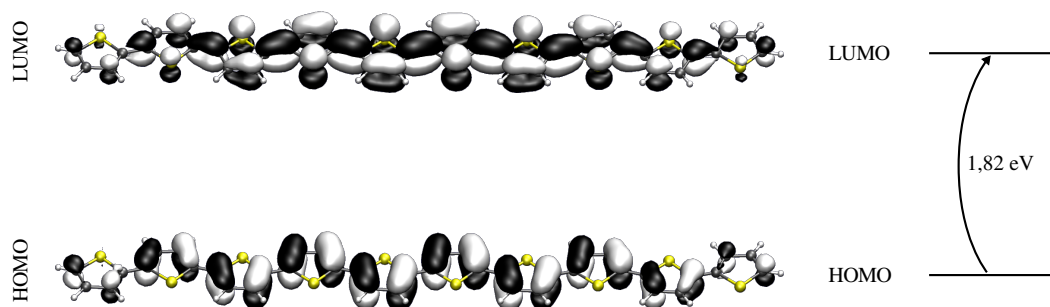


FIGURE 5.9 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans la première transition électronique des chaînes isolées de rrP3HT formées de 10 monomères. Les chaînes latérales d'alkyles sont retirées des systèmes pour simplifier les calculs. À droite, les états impliqués dans la transition électronique et l'énergie de cette transition sont donnés. La flèche pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable.

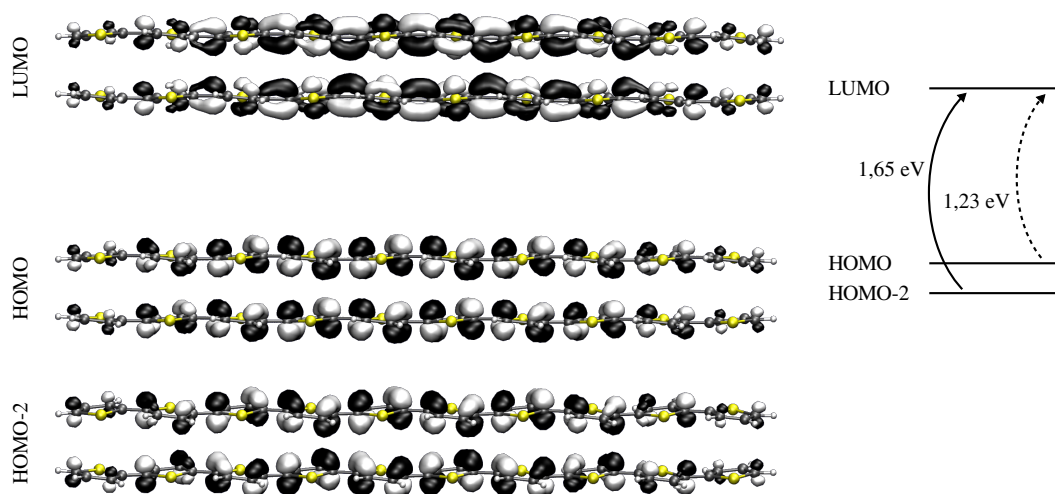


FIGURE 5.10 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques des empilements π de deux chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. Les chaînes latérales d'alkyles sont retirées des systèmes pour simplifier les calculs. À droite, les états impliqués dans les transitions électroniques et les énergies de ces transitions sont donnés. La flèche pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable alors que la flèche pointillée indique une transition ayant une force d'oscillateur négligeable.

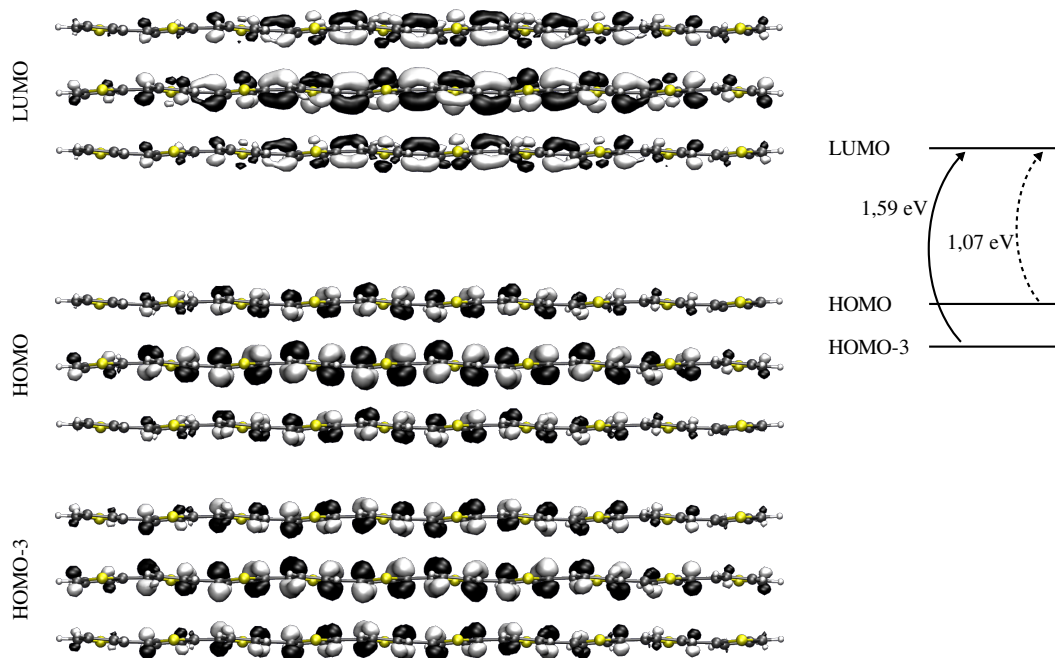


FIGURE 5.11 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques des empilements π de trois chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. Les chaînes latérales d'alkyles sont retirées des systèmes pour simplifier les calculs. À droite, les états impliqués dans les transitions électroniques et les énergies de ces transitions sont donnés. La flèche pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable alors que la flèche pointillée indique une transition ayant une force d'oscillateur négligeable.

La variation de l'énergie des premières transitions électroniques des systèmes moléculaires est aussi présentée à la figure 5.12 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères formant les chaînes de rrP3HT. Pour les systèmes de chaînes isolées, l'énergie de la première transition électronique correspond bien aux résultats TDDFT présentés dans la littérature.[209, 210] Cependant, les résultats théoriques sous-estiment l'énergie des transitions électroniques par rapport à l'expérience, tendance qui s'accroît avec l'augmentation de la longueur des chaînes des polymères. Pour les systèmes à empilements π de deux et trois chaînes, la figure 5.12 présente deux séries de transitions. Les transitions de l'état HOMO vers l'état LUMO sont représentées par des lignes pointillées, alors que les premières transitions ayant une force d'oscillateur appréciable sont représentées par des lignes pleines. Ces dernières transitions, malgré qu'elles soient plus énergétiques que les transitions de l'état HOMO vers l'état LUMO, sont tout de même inférieures en énergie aux premières transitions observées pour les chaînes isolées. Les interactions interchaînes π - π causent donc une diminution de l'énergie des transitions observées dans les systèmes de rrP3HT. De plus, l'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes de rrP3HT engendre également une diminution marquée de l'énergie des transitions électroniques. Ces diminutions de l'énergie des transitions électroniques, observées théoriquement et expérimentalement,[102, 209] sont attribuées à la plus grande délocalisation des fonctions d'ondes dans les systèmes.

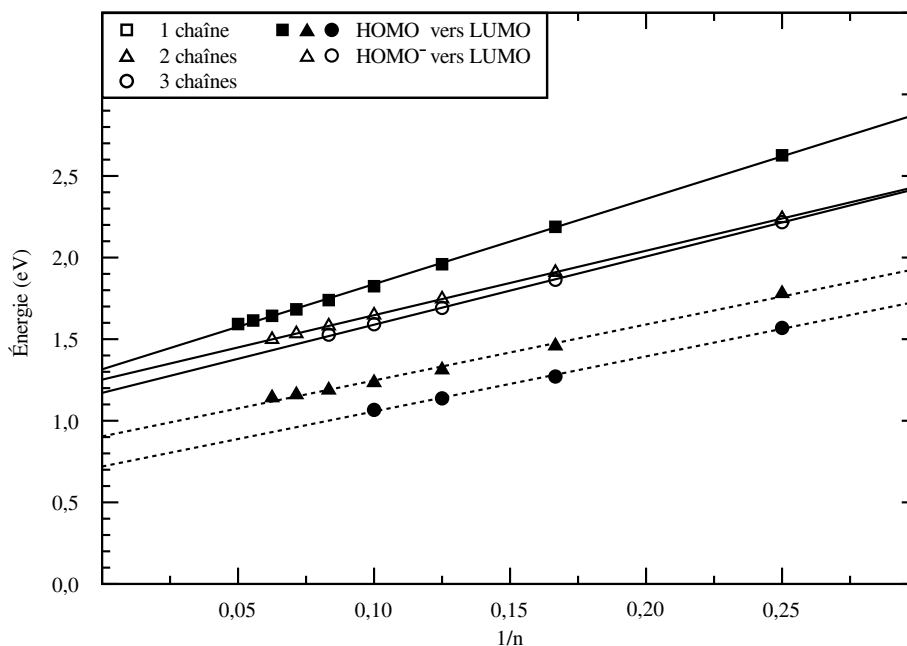


FIGURE 5.12 Graphique de l'énergie des premières transitions électroniques d'oligomères de rrP3HT en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes. Les transitions électroniques sont tracées pour des chaînes isolées et des empilements π de deux et trois chaînes. Les lignes pleines indiquent les transitions ayant une force d'oscillateur appréciable alors que les lignes pointillées indiquent les transitions ayant une force d'oscillateur négligeable.

5.2.1 Importance de l'ordre

L'ordre structural dans les couches minces de polymères π -conjugués est un élément important influençant le comportement des dispositifs électroniques organiques. En effet, le contrôle de l'ordre dans les transistors organiques à effet de champ met en évidence l'influence de l'empilement π des chaînes de polymère sur les propriétés de transport des porteurs de charge dans ces systèmes. L'importance de l'ordre et de l'empilement π sur les propriétés électroniques et optiques des systèmes périodiques et moléculaires formés de rrP3HT est donc étudiée théoriquement.

Les principaux résultats présentés ci-dessous démontrent qu'une des principales conséquences de l'augmentation de l'ordre structural est l'augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO, ce qui mène au transport ambipolaire bidimensionnel des porteurs de charge observé expérimentalement dans certains transistors organiques.[31] De plus, l'augmentation de l'ordre entraîne la réduction de la largeur de la bande interdite ainsi que la diminution de l'énergie de la plus basse transition électronique observable, ce qui est également observé expérimentalement.[102, 104, 211] La diminution de l'énergie de cette transition électronique est toutefois de moins grande envergure que la réduction de la largeur de la bande interdite, puisque l'augmentation de l'ordre dans les systèmes transpose l'état initial de la transition électronique en un état se situant à plus haute énergie de liaison.

Systèmes périodiques

La comparaison de la structure de bandes du rrP3HT cristallin dans la configuration III avec celle des chaînes isolées de rrP3HT permet d'identifier le rôle de l'ordre sur les propriétés électroniques des couches minces de rrP3HT. Le rrP3HT cristallin représente un ordre parfait dans les couches minces alors que les chaînes isolées représentent des couches minces désordonnées dans lesquelles les chaînes de polymère sont très faiblement couplées. Afin d'exclure toute ambiguïté sur la nature des bandes comparées, les symétries des fonctions d'ondes à Γ sont considérées et les structures de bandes de ces deux systèmes de rrP3HT sont dépliées. La figure 5.13 présente ce dépliement des structures de bandes autour du point X' pour les chaînes isolées de rrP3HT. À cette figure, les bandes associées à des fonctions d'ondes symétriques par rapport à la symétrie 2_1 sont complètement dépliées vers Γ' , tandis que les bandes associées aux fonctions d'ondes antisymétriques par rapport à ce même élément de symétrie sont maintenues à Γ . À une énergie de -2,5 eV, la structure de bandes dépliée montre nettement deux bandes qui évitent de se croiser en raison de leur symétrie. Il est intéressant de noter que lors d'un CBE, les fonctions d'ondes associées aux bandes impliquées agissent comme si les bandes s'étaient croisées. En effet, la fonction d'onde 2 de la figure 5.13, c'est-à-dire la fonction d'onde HOMO à Γ' , correspond à une phase près à la fonction d'onde 3 et non à la fonction d'onde 4 de la bande HOMO à Γ . La présence des CBE

dans la structure de bandes induit une réduction apparente de la dispersion des bandes HOMO et LUMO. Cependant, les CBE ne changent pas le comportement de ces bandes proche du niveau de Fermi, région qui est la plus importante pour le transport des porteurs de charge.

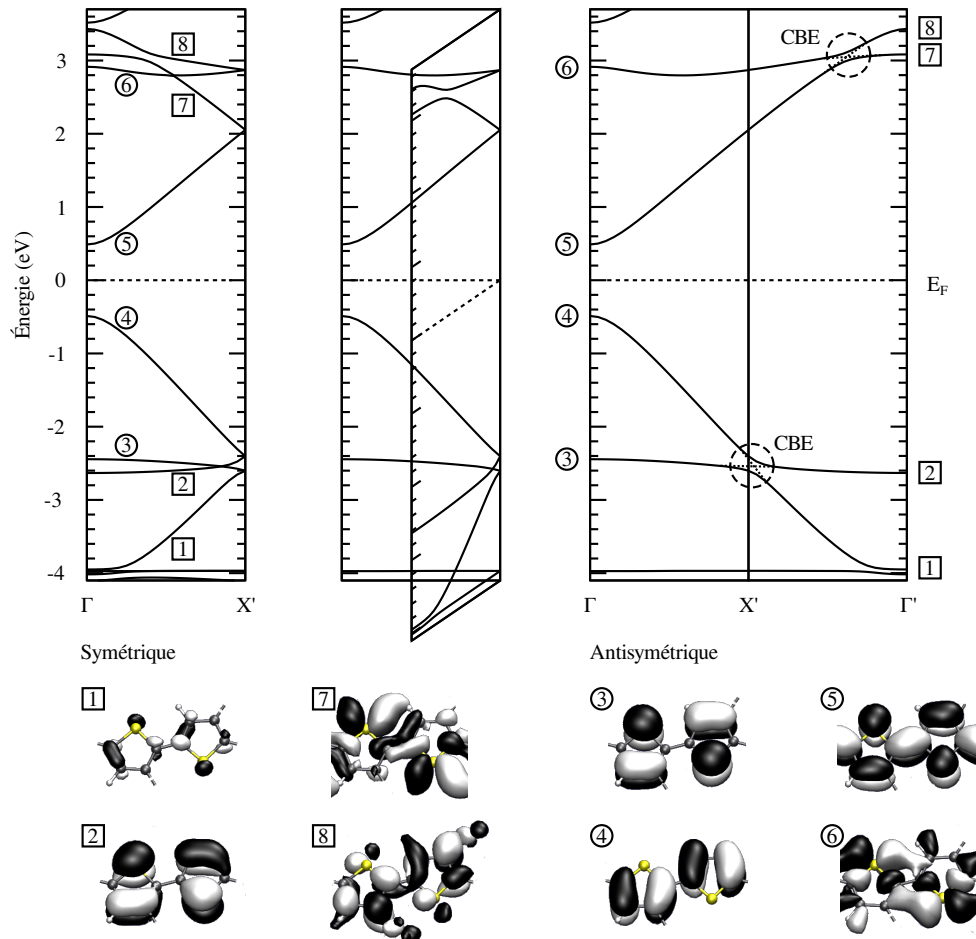


FIGURE 5.13 Structure de bandes dépliée des chaînes isolées de rrP3HT. Au bas de la figure, les fonctions d'ondes sont classées selon leur symétrie par rapport à la symétrie 2_1 reliant les deux monomères de la cellule de base.

Le tableau 5.2 présente la largeur des bandes interdites ainsi que la dispersion des bandes HOMO et LUMO du rrP3HT cristallin dans la configuration III et des chaînes isolées de rrP3HT déterminées à partir des structures de bandes dépliées. L'influence de l'ordre sur les propriétés électroniques des systèmes de rrP3HT est alors caractérisée par la différence entre ces valeurs qui est donnée à la dernière ligne du tableau. La largeur des bandes interdites calculée à l'aide de la fonctionnelle LDA doit être considérée comme une limite inférieure, car cette fonctionnelle sous-estime généralement cette propriété, tel que mentionné à la sous-section 4.2.1. Cependant, la dispersion des bandes HOMO et LUMO calculée à l'aide de la fonctionnelle LDA, qui est similaire aux valeurs calculées dans la direction Γ -X' par Northrup, est correctement décrite par les calculs DFT.[75]

TABLEAU 5.2 Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite et la dispersion des bandes HOMO et LUMO des systèmes périodiques de rrP3HT. Les valeurs sont données en eV.

	Bande interdite	HOMO		LUMO	
		Γ -X	Γ -X'	Γ -X	Γ -X'
Chaîne isolée	0,98	0,00	2,14	0,00	2,43
Cristal	0,15	0,59	2,84	1,33	2,66
Différence	-0,83	0,59	0,70	1,33	0,23

L'augmentation de l'ordre mène à une forte réduction de 0,83 eV de la largeur de la bande interdite. De plus, l'accroissement de l'ordre mène à une augmentation marquée de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans les directions Γ -X et Γ -X'. La dispersion de ces bandes d'états π demeure toutefois plus élevée dans la direction des chaînes principales que dans la direction de l'empilement π . L'augmentation de l'ordre, en introduisant de la dispersion de bandes dans la direction de l'empilement π , est à l'origine du transport bidimensionnel des porteurs de charge observé dans les transistors organiques à haute mobilité.[31] De plus, selon les valeurs de dispersion données au tableau 5.2 pour les bandes HOMO et LUMO, le transport des porteurs de charge dans les systèmes ordonnés de rrP3HT est ambipolaire. La mobilité des deux types de porteurs devrait être similaire dans la direction des chaînes principales, alors que dans la direction de l'empilement π , la mobilité des porteurs négatifs devrait être supérieure à celle des porteurs positifs. Expérimentalement, le transport ambipolaire est difficilement observable, puisque la contamination à l'oxygène des dispositifs bloque le transport des porteurs de charge négatifs.[212] Cependant, lorsque les précautions nécessaires sont prises lors de la fabrication des dispositifs, un transport ambipolaire est obtenu avec une mobilité similaire pour les deux types de porteurs de charge.[139, 213]

L'augmentation de la dispersion des bandes est due à l'amélioration du couplage interchaîne π - π qui provoque une augmentation du recouvrement dans la direction de l'empilement π entre les orbitales centrées sur des chaînes adjacentes. Ce couplage interchaîne π - π est facilité par la géométrie cofaciale des chaînes de rrP3HT s'assemblant selon la configuration III. De plus, la nature du recouvrement entre les chaînes de polymère dans le système cristallin permet d'expliquer les différences de comportement de la dispersion des bandes HOMO et LUMO par rapport à l'augmentation de l'ordre dans les systèmes de rrP3HT. La figure 5.14 schématise les fonctions d'ondes HOMO et LUMO à Γ afin de faciliter la visualisation du recouvrement interchaîne. Ces deux fonctions d'ondes possèdent une symétrie π , c'est-à-dire qu'elles possèdent des noeuds dans les plans des chaînes de rrP3HT. À la figure 5.14 des fonctions d'ondes HOMO et LUMO, seuls les lobes situés entre les deux chaînes de rrP3HT sont schématisés. Une des différences majeures entre les fonctions d'ondes HOMO et LUMO, est que la fonction d'onde HOMO est principalement

localisée sur les atomes de carbone des chaînes principales du rrP3HT, alors que la fonction d'onde LUMO est en bonne partie localisée sur les atomes de soufre qui possèdent chacun une paire d'électrons libres. Conséquemment, la formation de l'empilement π dans le cristal de rrP3HT augmente la dispersion de la bande HOMO à la fois dans la direction Γ -X et Γ -X', tandis que la dispersion de la bande LUMO augmente essentiellement dans la direction Γ -X, direction selon laquelle le recouvrement entre les lobes de la fonction d'onde centrés sur les atomes de soufre est possible. Un comportement similaire causé par des atomes de soufre est observé sur les bandes HOMO et LUMO d'empilements unidimensionnels de molécules de 4,4'-biphényldithiol.[214]

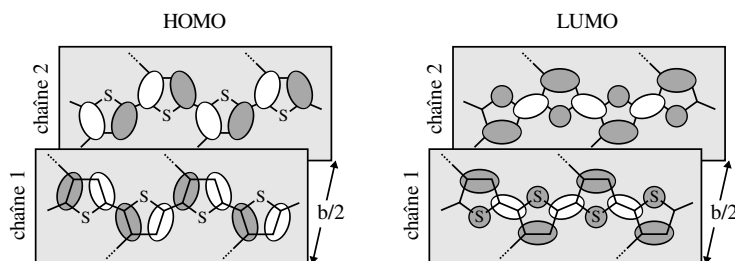


FIGURE 5.14 Représentation des fonctions d'ondes HOMO et LUMO à Γ du rrP3HT cristallin dans la configuration III. Seuls les lobes situés entre les deux chaînes de rrP3HT sont schématisés.

Systèmes moléculaires

L'influence de l'ordre et de l'agrégation des chaînes de rrP3HT sur leurs propriétés électroniques est aussi étudiée à partir des systèmes moléculaires. Le tableau 5.3 présente la largeur de la bande interdite ainsi que l'énergie de la première transition électronique des chaînes isolées et des empilements π de chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. La dernière ligne du tableau caractérise l'influence de l'ordre en présentant les différences entre les valeurs obtenues pour les deux systèmes.

Tout d'abord, l'agrégation des chaînes de rrP3HT entraîne une augmentation des interactions inter-chaînes π - π , ce qui entraîne une réduction de la largeur de la bande interdite similaire à la réduction observée dans les systèmes périodiques. Toutefois, cette réduction de la largeur de la bande interdite est inférieure à celle obtenue dans les systèmes périodiques, puisque le système moléculaire ordonné est formé de seulement trois chaînes de rrP3HT. La formation d'un empilement π de plus de trois chaînes de rrP3HT, en délocalisant davantage les orbitales π , engendrerait une variation plus importante de la largeur de la bande interdite, ce qui rapprocherait davantage la valeur de cette variation de la valeur obtenue pour les systèmes cristallins périodiques. Expérimentalement, le passage d'un système désordonné, tel que le rrP3HT en solution ou le raP3HT en couche mince, à un système ordonné de rrP3HT en couche mince devrait causer la diminution de la largeur de la bande interdite d'une valeur se situant entre la valeur obtenue pour les systèmes moléculaires et celle obtenue pour les systèmes périodiques.

TABLEAU 5.3 Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite et l'énergie de la première transition électronique de systèmes de rrP3HT formés de 10 monomères. Les valeurs entre parenthèses font référence à la transition électronique de plus basse énergie, mais possédant une force d'oscillateur négligeable. Les énergies sont données en eV.

	Bande interdite	Transition	
		Énergie	Contribution
Chaîne isolée	2,09	1,82	HOMO → LUMO
Empilement π (3 chaînes)	1,46	1,59	HOMO-3 → LUMO
		(1,07)	HOMO → LUMO
Différence	-0,63	-0,23 (-0,75)	

Par la suite, l'augmentation de l'ordre cause une réduction de l'énergie de la première transition électronique qui se compare favorablement au déplacement des pics d'absorption observé expérimentalement lors de l'augmentation de l'ordre dans les systèmes de rrP3HT. En effet, un déplacement vers le rouge de 0,50-0,70 eV du spectre d'absorption est observé lorsque les systèmes désordonnés de rrP3HT deviennent ordonnés.[102, 104, 211] Le déplacement calculé de 0,23 eV de la première transition électronique observable augmenterait et s'approcherait davantage du déplacement expérimental si des empilements π formés d'un plus grand nombre de chaînes de rrP3HT étaient considérés. En effet, dans les systèmes réels, la modulation de la bande interdite optique est plus grande, puisque les agrégats-H de rrP3HT contiennent environ 40 chaînes.[109]

Les données du tableau 5.3 montrent également que la diminution de l'énergie de la plus basse transition électronique causée par l'empilement π des chaînes de rrP3HT est de moins grande ampleur que la réduction de la largeur de la bande interdite. Cette situation est due au fait que l'augmentation de l'ordre dans les systèmes transpose l'état initial de la transition électronique en un état se situant à plus haute énergie de liaison. La diminution de l'énergie de la première transition électronique observable induite par une augmentation de la délocalisation des fonctions d'ondes dans les systèmes est donc partiellement compensée par le changement de l'état initial impliqué dans cette transition électronique. Il est à noter que, si la première transition électronique observable se faisait toujours entre les états HOMO et LUMO, la variation théorique de l'énergie de transition causée par l'augmentation de l'ordre serait plus importante que celle observée expérimentalement, malgré que les systèmes étudiés soient formés par l'empilement π de seulement trois chaînes de rrP3HT.

5.2.2 Influence de la distance interchaîne

Le contrôle précis de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π a la faculté de modifier les interactions interchaînes π - π et ainsi ouvrir la voie à l'ingénierie des propriétés électroniques associées au transport des porteurs de charge dans les couches minces de rrP3HT cristallin. Des méthodes de fabrication pourraient être employées pour imposer des contraintes géométriques dans les couches minces de rrP3HT et ainsi moduler la distance interchaîne. L'influence de cette distance sur les propriétés électroniques et optiques des systèmes périodiques et moléculaires de rrP3HT est donc étudiée théoriquement.

Selon les résultats présentés ci-dessous, l'augmentation du couplage interchaîne π - π occasionne une augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO qui se traduit par une réduction marquée de la largeur de la bande interdite. Cette situation est observée expérimentalement dans certaines couches minces de cristaux liquides organiques qui subissent une transition isolant-semiconducteur lorsqu'elles sont soumises à une pression externe.[215] De plus, il est à noter que la réduction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π n'affecte pas la largeur de la bande interdite optique en raison des états électroniques impliqués dans la première transition électronique observable des systèmes ordonnés de rrP3HT. Bref, l'utilisation de contraintes géométriques permettrait de contrôler les propriétés de transport des porteurs de charge, sans influencer sur la largeur de la bande interdite optique des systèmes ordonnés de rrP3HT.

Systèmes périodiques

Tout d'abord, l'influence de la distance interchaîne dans les systèmes de rrP3HT cristallin construits selon la configuration III sur leurs propriétés électroniques est étudiée. La variation de la largeur de la bande interdite ainsi que les variations de la dispersion des bandes HOMO et LUMO en fonction de la distance interchaîne $b/2$ dans la direction de l'empilement π sont respectivement illustrées aux figures 5.15, 5.16 et 5.17. Ces figures présentent aussi la variation de l'énergie totale par cellule de base du cristal en fonction de la dimension $b/2$ afin de clairement illustrer la dimension d'équilibre du système. Les variations des propriétés électroniques en fonction de la dimension a de la cellule de base ne sont pas présentées puisqu'elles sont de très faibles amplitudes.

À proximité du minimum de la surface d'énergie, la figure 5.15 illustre que la compression du système provoque une diminution linéaire de la largeur de la bande interdite. Un phénomène similaire est observé expérimentalement pour des couches minces photoconductrices formées de cristaux liquides organiques ordonnés. Une transition isolant à semiconducteur est observée par la variation de la résistivité, qui est mesurée à l'aide du photocourant, lorsqu'une pression est appliquée au système.[215] Le comportement de la largeur de la bande interdite dans les systèmes

de rrP3HT peut être expliqué par la nature des bandes HOMO et LUMO. En effet, tels qu'illustrés à la figure 5.14, les lobes de la fonction d'onde HOMO changent de signes entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π alors que les lobes de la fonction d'onde LUMO gardent les mêmes signes. Cette caractéristique des fonctions d'ondes à Γ confère un caractère antiliant au haut de la bande HOMO et un caractère liant au bas de la bande LUMO par rapport à l'empilement π des chaînes. La réduction de l'espacement interchaîne dans la direction de l'empilement π , en occasionnant une déstabilisation des états antiliants et une stabilisation des états liants, provoque alors une diminution de la largeur de la bande interdite. Un comportement similaire est observé pour plusieurs assemblages de petites molécules.[81, 214, 216–218]

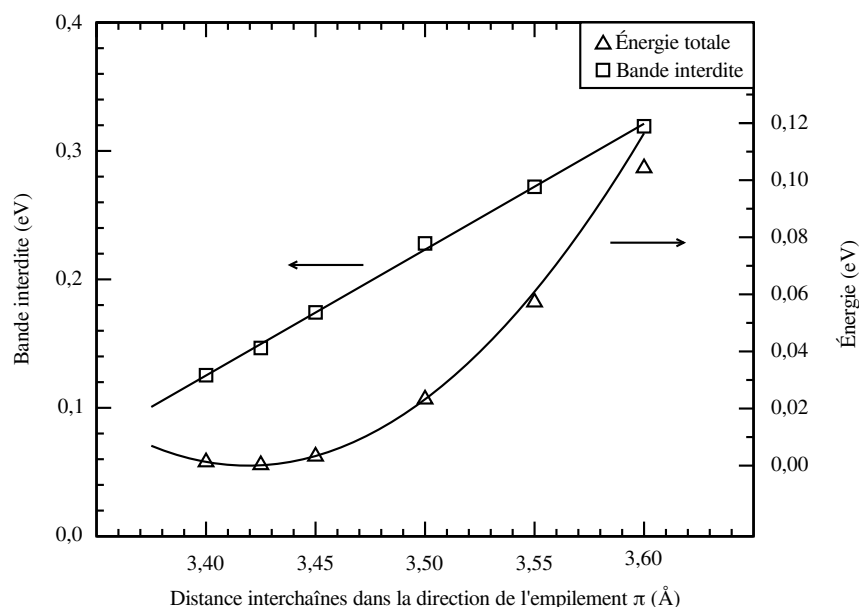


FIGURE 5.15 Graphique de la largeur de la bande interdite du rrP3HT cristallin à Γ en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π . La variation de l'énergie totale par cellule de base du cristal est superposée au graphique.

Les figures 5.16 et 5.17 illustrent aussi une dépendance linéaire de la dispersion des bandes HOMO et LUMO avec la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π . Le taux de variation de la dispersion de la bande HOMO est de 0,97 eV/Å dans la direction Γ -X et de 0,72 eV/Å dans la direction Γ -X'. En ce qui concerne la bande LUMO, le taux de variation de la dispersion est de 1,34 eV/Å dans la direction Γ -X et de 0,84 eV/Å dans la direction Γ -X'. Tel que prévu, l'espacement interchaîne dans la direction de l'empilement π influence fortement la dispersion des bandes dans la direction Γ -X et influence à un degré moindre la dispersion des bandes dans la direction Γ -X'.

Ces variations importantes de la dispersion des bandes indiquent une forte influence de l'espacement interchaîne dans la direction de l'empilement π sur les propriétés électroniques du rrP3HT cristallin. Une simple réduction de 0,05 Å de la distance interchaîne dans cette direction provoque une

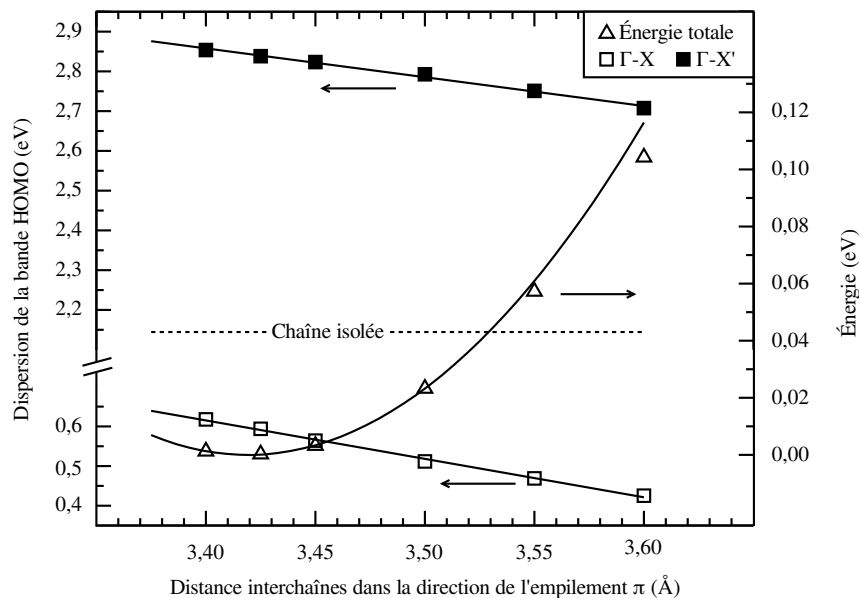


FIGURE 5.16 Graphique de la dispersion de la bande HOMO du rrP3HT cristallin dans les directions Γ -X et Γ -X' en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π . La variation de l'énergie totale par cellule de base du cristal est superposée au graphique. La dispersion dans la direction Γ -X' pour les chaînes isolées de rrP3HT est illustrée par une ligne pointillée.

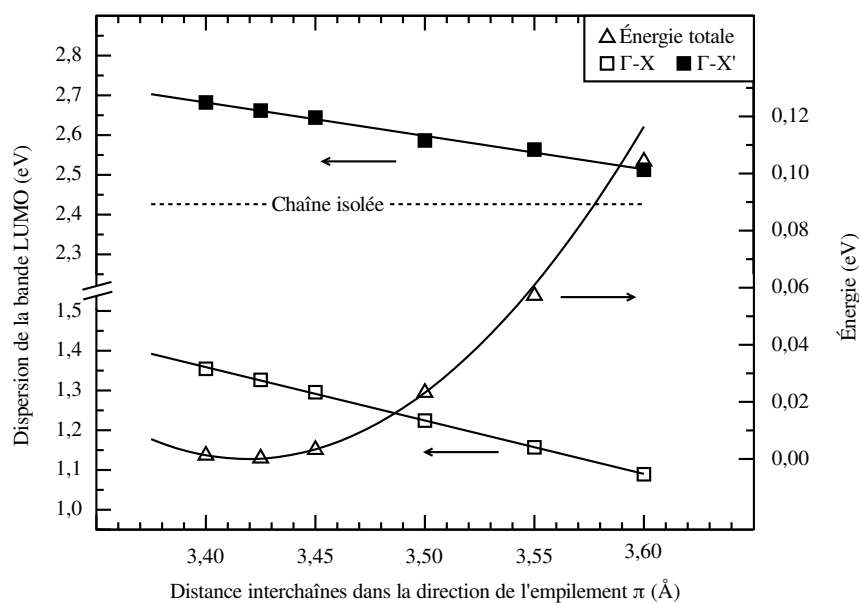


FIGURE 5.17 Graphique de la dispersion de la bande LUMO du rrP3HT cristallin dans les directions Γ -X et Γ -X' en fonction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π . La variation de l'énergie totale par cellule de base du cristal est superposée au graphique. La dispersion dans la direction Γ -X' pour les chaînes isolées de rrP3HT est illustrée par une ligne pointillée.

variation de 33,8 % de la largeur de la bande interdite, une variation d'environ 6,5 % de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans la direction Γ -X et une variation d'environ 1,5 % de la dispersion de ces mêmes bandes dans la direction Γ -X'. En utilisant la courbe de la variation de l'énergie totale de la cellule de base du cristal en fonction de la distance interchaîne, le module de Young peut être calculé dans la direction de l'empilement π du système. Une valeur de 15,8 GPa est ainsi obtenue, ce qui est similaire aux valeurs rapportées dans la littérature pour des couches minces de polythiophènes.[219] En considérant ce module de Young, une déformation de 0,05 Å de la distance interchaîne requiert une pression de 2,3 kbar. Cette pression s'approche grandement de la pression critique de 2,2 kbar observée par Liu et Bard donnant lieu à une transition isolant-semiconducteur dans des couches minces de cristaux liquides organiques.[215]

Systèmes moléculaires

L'influence sur les propriétés électroniques et optiques de la modulation de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π est aussi étudiée pour les systèmes moléculaires. La largeur de la bande interdite ainsi que l'énergie de la première transition électronique sont calculées en fonction de la distance entre des chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères pour des empilements π de deux chaînes. Les valeurs obtenues sont données au graphique de la figure 5.18. La réduction de la distance interchaîne entraîne une diminution de la largeur de la bande interdite légèrement moins prononcée que celle obtenue pour les systèmes périodiques. De plus, l'énergie de la transition électronique allant de l'état HOMO vers l'état LUMO, soit la transition possédant une force d'oscillateur négligeable qui est représentée par une ligne pointillée à la figure 5.18, suit la réduction de la largeur de la bande interdite. Cependant, à proximité de la géométrie d'équilibre, l'énergie de la première transition électronique possédant une force d'oscillateur substantielle, c'est-à-dire la transition entre l'état HOMO-2 et l'état LUMO, n'est pas affectée par la variation de la distance interchaîne. Cette situation est due à la nature des fonctions d'ondes impliquées dans la transition. La figure 5.10 illustre clairement que les lobes des fonctions d'ondes HOMO-2 et LUMO compris entre les deux chaînes de rrP3HT ne changent pas de signe dans la direction de l'empilement π . Ces deux états ont donc un caractère liant par rapport à l'empilement π des chaînes et sont simultanément stabilisés en énergie par la réduction de la distance interchaîne. L'application d'une pression externe dans la direction de l'empilement π des chaînes de rrP3HT n'affecte donc pas la bande interdite optique de ces systèmes. Cependant, cette pression module les propriétés électroniques des systèmes de rrP3HT qui sont reliées au transport des porteurs de charge.

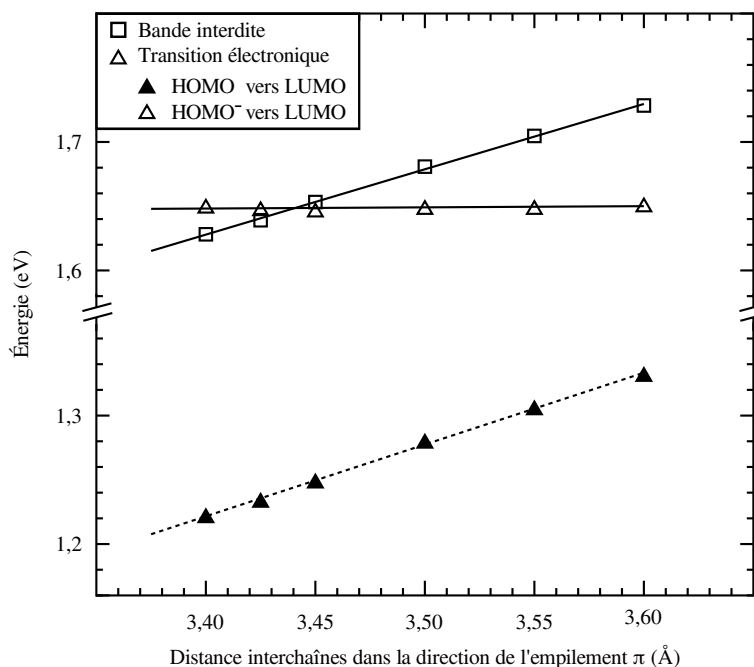


FIGURE 5.18 Graphique de la largeur de la bande interdite et de l'énergie des premières transitions électroniques d'empilements π de deux chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères en fonction de la distance interchaîne. Pour les transitions électroniques, la ligne pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable alors que la ligne pointillée indique une transition ayant une force d'oscillateur négligeable.

En conclusion, l'étude des propriétés géométriques, électroniques et optiques du rrP3HT a établi un système de référence qui est utilisé dans le chapitre suivant pour analyser les propriétés des hétérojonctions volumiques. L'optimisation de la géométrie du rrP3HT a démontré que la configuration cristalline d'équilibre, possédant deux chaînes de rrP3HT non équivalentes par cellule de base, permet l'empilement π compact des chaînes principales sans interdigitation des chaînes latérales d'alkyles. Cette configuration favorise le couplage interchaîne π - π et mène à une augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans les directions des chaînes principales et de l'empilement π , ce qui permet le transport ambipolaire bidimensionnel des porteurs de charge observé dans certains transistors organiques. L'augmentation de l'ordre dans les systèmes de rrP3HT influence l'énergie de la première transition électronique observable en délocalisant les fonctions d'ondes impliquées dans cette transition et en permutant l'état initial de la transition en un état situé à plus haute énergie de liaison. Au total, l'augmentation de l'ordre réduit la largeur de la bande interdite optique des systèmes de rrP3HT d'une quantité comparable au déplacement vers le rouge des pics d'absorption qui est mesuré expérimentalement. Finalement, une réduction de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π , qui pourrait être obtenue en appliquant une pression externe aux systèmes ordonnés de rrP3HT, cause une réduction de la largeur de la bande interdite de transport, sans influencer la largeur de la bande interdite optique.

Chapitre 6

Étude des mélanges poly(3-hexylthiophène) régiorégulier – fullerènes

Le présent chapitre porte sur les propriétés des mélanges de rrP3HT- C_{60} calculées théoriquement à l'aide des logiciels SIESTA et NWCHEM. Tout d'abord, les propriétés géométriques de ces mélanges sont présentées. Par la suite, les propriétés électroniques et optiques des mélanges sont exposées.

6.1 Propriétés géométriques

Dans les hétérojonctions volumiques expérimentales formées de rrP3HT et de C_{60} , la géométrie des systèmes doit permettre le transfert de charge aux interfaces donneur-accepteur entre les états frontières du rrP3HT et ceux du C_{60} . En considérant que les états frontières du rrP3HT sont centrés sur les chaînes principales π -conjuguées et que les états des chaînes latérales d'alkyles sont très éloignés du niveau de Fermi, les différentes configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées sont construites en plaçant les C_{60} entre les chaînes principales du rrP3HT dans la direction de l'empilement π . La figure 6.1 présente les différentes configurations des hétérojonctions volumiques étudiées. Chacune des cellules de base de ces configurations contient une chaîne de rrP3HT formée de quatre monomères d'hexylthiophène et un C_{60} . Ces systèmes possèdent alors un ratio massique rrP3HT: C_{60} de 0,92:1 qui est proche des ratios massiques 1:1 employés expérimentalement. Ces systèmes représentent donc des hétérojonctions volumiques amorphes et désordonnées pour lesquelles aucune ségrégation de phase entre le donneur et l'accepteur n'existe.

La cellule de base des hétérojonctions volumiques est définie par les trois vecteurs orthogonaux \mathbf{a} , \mathbf{b} et \mathbf{c} qui s'orientent respectivement dans la direction des chaînes latérales d'alkyles, la direction de l'empilement des orbitales π et la direction des chaînes principales π -conjuguées. Les dimensions des vecteurs \mathbf{a} et \mathbf{c} sont fixées aux valeurs optimisées pour le rrP3HT cristallin à la section 5.1, soit $a = 15,82 \text{ \AA}$ et $c = 15,66 \text{ \AA}$. La dimension du vecteur \mathbf{b} est optimisée pour chacune des quatre configurations illustrées à la figure 6.1. L'influence de l'orientation et de la position relative du C_{60} par rapport aux chaînes de rrP3HT sur l'énergie des hétérojonctions volumiques est ainsi étudiée. La figure 6.2 présente la variation d'énergie totale par cellule de base des quatre configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées en fonction de la distance $d = b/2$ séparant les chaînes de rrP3HT du centre du C_{60} . Selon le graphique de la figure 6.2, la configuration la plus stable est la configuration A avec une distance d'équilibre $d = 6,35 \text{ \AA}$. À cette distance, les atomes d'hydrogène des chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT s'approchent à 2 \AA des atomes de carbone du C_{60} . Cette configuration possède une énergie de cohésion de $1,87 \text{ eV}$ par cellule de base, définie

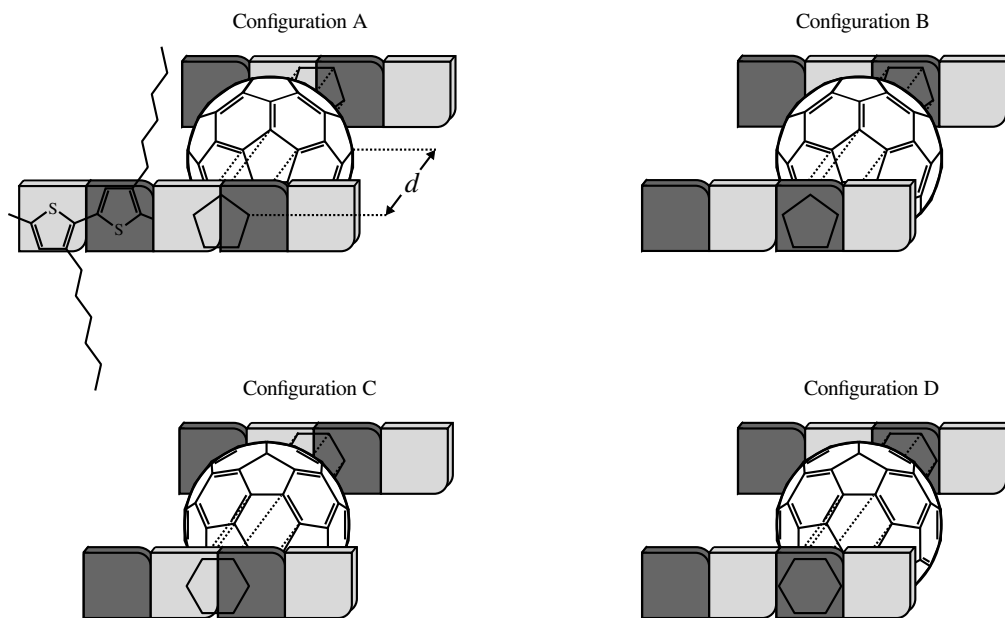


FIGURE 6.1 Représentation des différentes configurations d'hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60} .

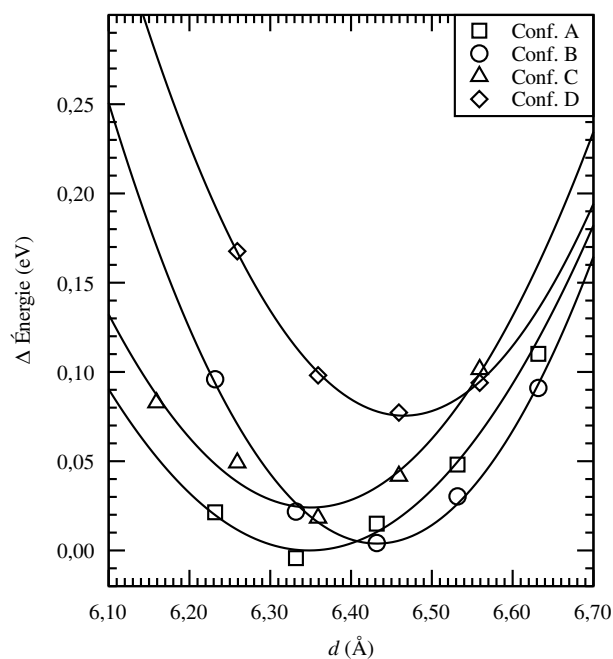


FIGURE 6.2 Graphique de la variation de l'énergie totale par cellule de base des quatre configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées en fonction de la distance interfaciale d séparant les chaînes de rrP3HT du centre du C_{60} .

comme étant la différence entre la somme de l'énergie des systèmes isolés de rrP3HT et de C_{60} et l'énergie de l'hétérojonction volumique. Cette énergie de cohésion se compare favorablement à l'énergie de cohésion obtenue pour les solides de C_{60} , située entre 1,55 et 1,99 eV.[220] Cependant, l'énergie de cohésion de la configuration A est significativement plus basse que celle du rrP3HT cristallin, qui est évaluée à 3,50 eV pour quatre monomères à la section 5.1. Cette différence d'énergie de cohésion encourage donc la ségrégation entre les phases donneur et accepteur qui est observée expérimentalement. La formation des hétérojonctions volumiques selon la configuration A demeure toutefois favorable malgré les faibles interactions entre les composantes du mélange.

Le tableau 6.1 résume les valeurs d à l'équilibre pour toutes les configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées ainsi que leur minimum d'énergie donné par rapport à l'énergie de la configuration la plus stable, soit la configuration A. Les configurations pour lesquelles un pentagone du C_{60} fait face aux chaînes de rrP3HT sont favorisées. Dans cette situation, le C_{60} est libre de se déplacer le long des chaînes de rrP3HT, puisque la différence d'énergie entre les configurations A et B est uniquement de 4 meV. Le C_{60} est aussi presque libre de changer d'orientation, car l'énergie à l'équilibre des configurations pour lesquelles un hexagone du C_{60} fait face aux chaînes de rrP3HT est au maximum 75 meV supérieure à l'énergie de la configuration A. Cette différence d'énergie associée à l'orientation du C_{60} par rapport aux chaînes de rrP3HT est similaire à la différence d'énergie calculée par Kanai et Grossman pour des configurations semblables.[221]

TABLEAU 6.1 Paramètres à l'équilibre des quatre configurations d'hétérojonctions volumiques. La distance d'équilibre et la stabilité relativement à la configuration la plus stable sont données pour chacune des configurations.

	$d_{\text{équilibre}}$ (Å)	ΔE (meV/cellule base)
Conf. A	6,35	0
Conf. B	6,43	4
Conf. C	6,35	24
Conf. D	6,47	75

Le graphique de la figure 6.2 et les valeurs du tableau 6.1 montrent clairement la variation de la distance d'équilibre d avec les configurations des hétérojonctions volumiques. La distance d'équilibre des systèmes est plus courte lorsque les faces du C_{60} se situent entre deux monomères des chaînes de rrP3HT que lorsque ces faces se trouvent vis-à-vis un monomère des chaînes. Les différentes distances d'équilibre des configurations mènent à une périodicité des hétérojonctions volumiques comprise entre 12,70 et 12,94 Å dans la direction de l'empilement π . Ces dimensions sont cohérentes avec de récents calculs DFT.[221] De plus, ces valeurs sont plus faibles que la périodicité des systèmes de C_{60} , évaluée à 10,02 Å,[222] additionnée de la périodicité du rrP3HT cristallin, établie entre 3,42 et 3,90 Å. Les périodicités obtenues pour les différentes configurations d'hétérojonctions

volumiques étudiées sont donc en accord avec la faible énergie de cohésion due aux faibles interactions entre les chaînes de rrP3HT et les molécules de C_{60} de ces mélanges.

Dans les hétérojonctions volumiques expérimentales, plusieurs processus de fabrication permettent un certain degré de ségrégation entre la phase donneur et la phase accepteur. Tels que décrits à la sous-section 2.3.2, les domaines de phase pures en rrP3HT et en C_{60} peuvent se cristalliser, ce qui mène à une variation des propriétés électroniques et optiques de ces systèmes par rapport aux hétérojonctions volumiques complètement désordonnées. Les variations des propriétés des hétérojonctions volumiques, pouvant conduire à une amélioration de l'efficacité des dispositifs, sont partiellement reliées à l'organisation interne des domaines de phase. Les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques doivent donc être étudiées en fonction de la taille des domaines cristallins de rrP3HT dans la direction de l'empilement π , c'est-à-dire en fonction de la taille des agrégats-H. En procédant ainsi, les propriétés électroniques et optiques associées aux interfaces rrP3HT- C_{60} sont obtenues pour des hétérojonctions volumiques devenant progressivement plus ordonnées, simulant une augmentation de la ségrégation entre les phases.

Les différents systèmes ordonnés étudiés sont construits à partir de la configuration III du rrP3HT cristallin, qui est établie comme étant la configuration la plus stable à la sous-section 5.1, en introduisant des C_{60} entre les chaînes de rrP3HT selon la configuration A des hétérojonctions volumiques. Dans la direction de l'empilement π , la distance entre les chaînes non équivalentes de rrP3HT est donc de 3,42 Å, alors que la distance interfaciale entre les chaînes de rrP3HT et le centre des C_{60} est de 6,35 Å. La figure 6.3 illustre les cellules de base des configurations A-Y étudiées, où Y représente le nombre de chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la direction de l'empilement π . Chacune des chaînes de rrP3HT présentes dans les cellules de base de ces configurations est formée de 4 monomères d'hexylthiophène. De plus, les coordonnées atomiques de ces systèmes sont optimisées à l'intérieur des cellules de base aux dimensions fixes.

L'énergie de cohésion des configurations A-Y étudiée en fonction du nombre de chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la direction de l'empilement π est présentée à la figure 6.4. Ce graphique illustre clairement une oscillation de l'énergie de cohésion entre des valeurs de 1,63 et 1,87 eV par cellule de base. Les plus grandes valeurs d'énergie de cohésion sont obtenues pour les configurations formées d'un nombre impair de chaînes de rrP3HT entre les C_{60} . L'oscillation de l'énergie de cohésion est liée aux conditions frontières imposées aux fonctions d'ondes dans la direction de l'empilement π . En effet, tel qu'illustré au haut de la figure 6.4, un nombre impair de chaînes de rrP3HT permet la formation de fonctions d'ondes symétriques délocalisées sur l'ensemble des chaînes de rrP3HT comprises entre les C_{60} , ce qui stabilise les systèmes. À l'inverse, un nombre pair de chaînes de rrP3HT entre les C_{60} ne permet pas la formation de ce type de fonctions d'ondes, ce qui mène à une moins grande stabilisation des systèmes.

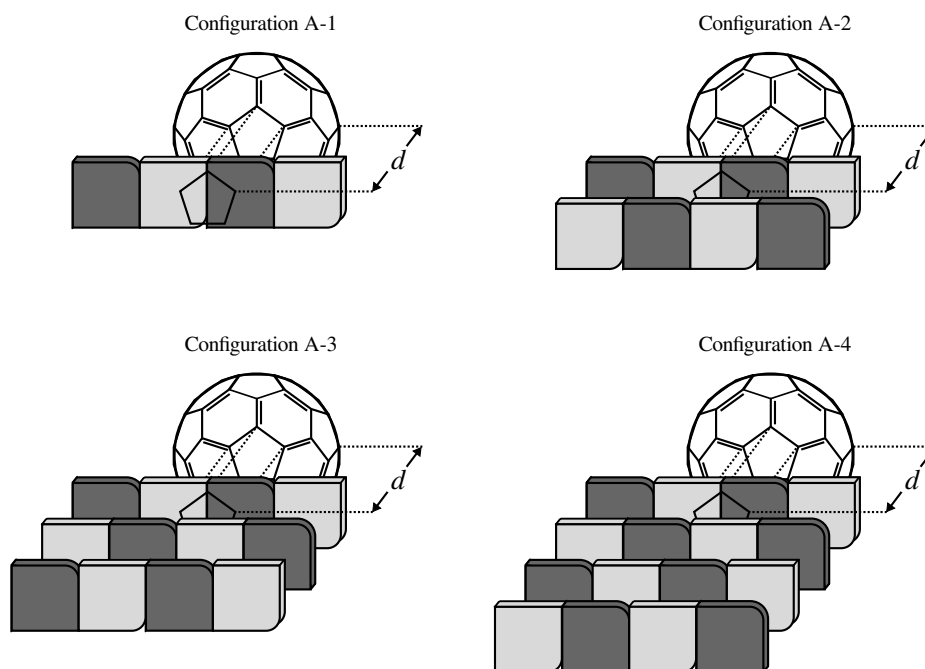


FIGURE 6.3 Représentation des configurations ordonnées des hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60} . Les configurations sont dénommées selon la notation A-Y, où Y représente le nombre de chaînes de rrP3HT par cellule de base dans la direction de l'empilement π .

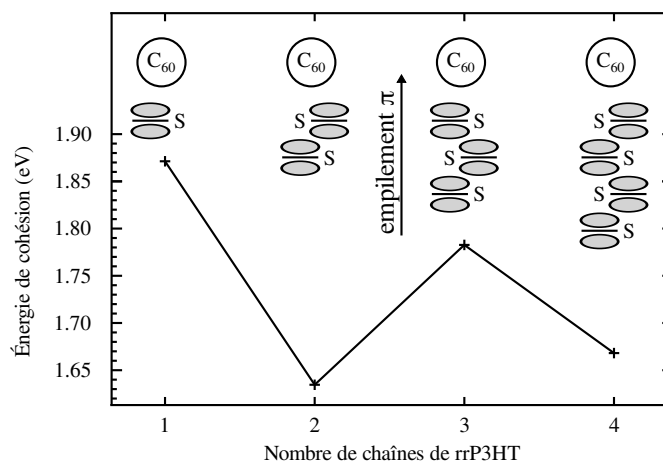


FIGURE 6.4 Graphique de l'énergie de cohésion des hétérojonctions volumiques en fonction du nombre de chaînes de rrP3HT entre les C_{60} dans la direction de l'empilement π . Une représentation de la fonction d'onde HOMO des systèmes est donnée dans le haut du graphique.

6.2 Propriétés électroniques et optiques

Dans cette section, les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60} sont étudiées à l'aide des systèmes périodiques optimisés, simulant des matériaux cristallins parfaits, et des systèmes moléculaires, simulant des matériaux réels dans lesquels les chaînes de polymère ont des longueurs de conjugaison finies. Tout d'abord, les propriétés des systèmes représentant des hétérojonctions volumiques désordonnées n'exhibant aucune ségrégation entre la phase du rrP3HT et la phase du C_{60} sont présentées. Par la suite, l'influence de l'ordre sur les propriétés électroniques et optiques de ces systèmes est abordée. Finalement, l'importance de la distance interfaciale entre les chaînes de rrP3HT et les molécules de C_{60} est traitée.

Les propriétés électroniques et optiques des différents systèmes sont étudiées, puisque la position énergétique des bandes associées au rrP3HT ainsi que celles associées au C_{60} dans les hétérojonctions volumiques sont primordiales au processus photovoltaïque organique. En effet, comme mentionné à la sous-section 2.3.3, la bande interdite optique de la phase du rrP3HT définit la proportion du spectre solaire pouvant être absorbée et, par conséquent, influence la valeur du courant en court-circuit I_{sc} des cellules photovoltaïques organiques. De plus, la différence d'énergie entre la LUMO du rrP3HT et la véritable LUMO du système centré sur le C_{60} doit être suffisamment élevée pour permettre la dissociation des excitons. Finalement, la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques, définie par la différence d'énergie séparant la LUMO associée au C_{60} de la HOMO associée au rrP3HT, est directement proportionnelle au potentiel en circuit ouvert V_{oc} des dispositifs.

L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques est maximisée lorsque la largeur de la bande interdite optique est minimisée, afin d'absorber une grande proportion du spectre solaire, et que la valeur de V_{oc} est augmentée. L'optimisation simultanée de ces deux paramètres concurrentiels est possible grâce à l'utilisation des hétérojonctions volumiques qui découplent partiellement la largeur de la bande interdite optique de la valeur du V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques.[76]

6.2.1 Hétérojonctions volumiques désordonnées

Systèmes périodiques

Les propriétés électroniques d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-1, configuration ne possédant aucun agrégat-H ou domaine cristallin de rrP3HT, sont d'abord abordées. La structure de bande de cette hétérojonction volumique à l'équilibre est présentée à la figure 6.5 (a)

dans les directions Γ -X et Γ -X', qui sont respectivement les directions de l'empilement π et des chaînes principales du rrP3HT. La nature des bandes proches du niveau de Fermi est attribuée à l'aide des fonctions d'ondes de ces bandes à Γ qui sont illustrées à la figure 6.5 (b). Ces fonctions d'ondes illustrent clairement que les états électroniques provenant du rrP3HT et ceux provenant du C_{60} demeurent fortement localisés sur leur phase respective dans l'hétérojonction volumique et qu'aucun recouvrement entre les orbitales des deux phases n'est observé. En raison de leur forte ressemblance avec les états électroniques des matériaux isolés, les états électroniques des hétérojonctions volumiques sont désignés selon leur dénomination dans les matériaux isolés.

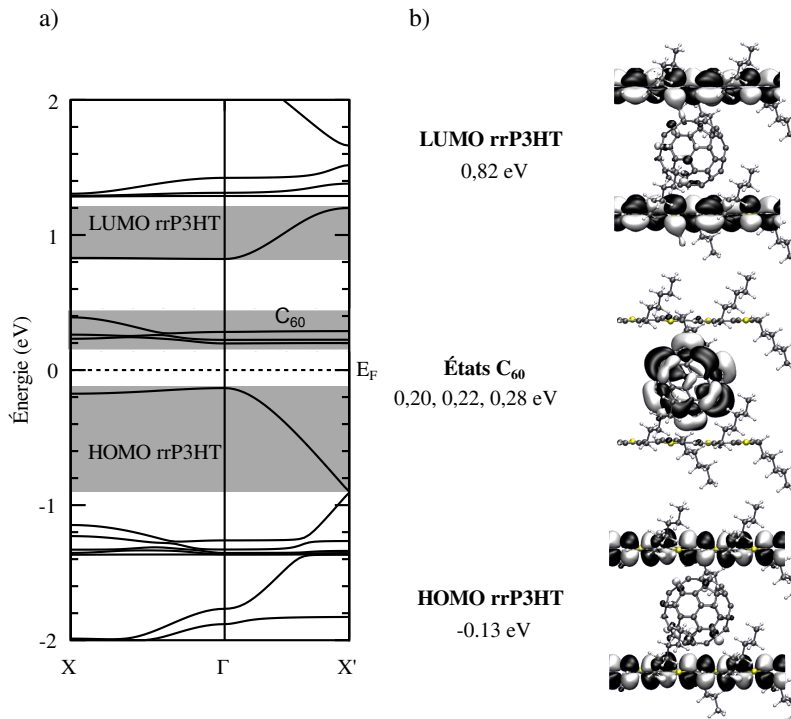


FIGURE 6.5 (a) Structure de bandes d'une hétérojonction volumique A-1 à l'équilibre. (b) Schéma des fonctions d'ondes des états électroniques près du niveau de Fermi et énergies de ces états prises à Γ . Une seule fonction d'onde est illustrée pour les trois états localisés sur le C_{60} , car les trois fonctions d'ondes sont quasi identiques.

La structure de bande de la figure 6.5 (a) ressemble en partie à la structure de bande du rrP3HT de la figure 5.6. Cependant, la présence de C_{60} entre les chaînes de rrP3HT influence significativement la structure de bandes du rrP3HT dans la direction de l'empilement π . En effet, le C_{60} introduit trois états presque dégénérés entre les bandes HOMO et LUMO du rrP3HT, identifiées HOMO rrP3HT et LUMO rrP3HT sur la structure de bandes de l'hétérojonction volumique. La bande interdite de la phase du rrP3HT, malgré qu'elle ne soit pas la véritable bande interdite du système, prend une importance particulière dans les hétérojonctions volumiques, car l'absorption des photons se fait principalement par des transitions entre les états électroniques de cette phase. Les trois états

du C_{60} situés au-dessus du niveau de Fermi proviennent de l'état triplement dégénéré t_{1u} des C_{60} isolés. La légère dispersion de ces trois bandes dans les directions Γ -X et Γ -X' de l'hétérojonction volumique indique que le C_{60} interagit faiblement avec le rrP3HT et les autres molécules de C_{60} formant le mélange cristallin. La plus grande dispersion des bandes du C_{60} dans la direction Γ -X que dans la direction Γ -X' vient du fait que les C_{60} sont distancés de 12,70 Å dans la direction de l'empilement π , alors qu'ils sont distancés de 15,66 Å dans la direction de chaînes principales.

La dispersion des bandes associées au rrP3HT est similaire à la dispersion des bandes pour des chaînes isolées de rrP3HT, illustrée à la figure 5.6, puisque les chaînes de rrP3HT sont isolées les unes des autres en raison de la présence de C_{60} dans cette configuration de l'hétérojonction volumique. La dispersion des bandes HOMO et LUMO du rrP3HT est presque nulle dans la direction Γ -X, tandis qu'elle est significativement plus grande dans la direction Γ -X'. Cependant, la dispersion des bandes du rrP3HT dans la direction des chaînes principales n'est pas aussi importante que dans les systèmes de chaînes isolées de rrP3HT. En effet, la présence d'états associés au C_{60} dans la structure de bandes et la levée des dégénérescences des bandes à X', due au bris de symétrie dans la cellule de base, réduisent la dispersion des bandes dans cette direction. Finalement, la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT est de 0,97 eV, ce qui est quasi identique à la valeur de 0,98 eV obtenue pour les chaînes isolées de rrP3HT, mais qui demeure une grande sous-estimation des valeurs expérimentales. Une sous-estimation similaire de la largeur de la bande interdite est observée pour le C_{60} . En effet, une valeur de 1,56 eV est calculée à l'aide de la fonctionnelle LDA pour la largeur de la bande interdite du C_{60} isolée, alors que la valeur expérimentale est de 2,5 eV.[200, 201]

L'alignement relatif entre les bandes HOMO et entre les bandes LUMO du rrP3HT et du C_{60} est adéquatement décrit malgré la sous-estimation systématique de la largeur des bandes interdites. En effet, le décalage en énergie calculé entre la LUMO du rrP3HT cristallin et la LUMO du C_{60} est 0,41 eV, ce qui est légèrement trop faible par rapport au décalage de 0.50 eV observé expérimentalement.[89, 201] De plus, le décalage en énergie calculé entre les HOMO de ces deux systèmes isolés est de 1,00 eV, ce qui est en parfait accord avec la valeur expérimentale.[89, 201] Par conséquent, les variations relatives de l'alignement des niveaux électroniques observées lors de la formation des différentes configurations d'hétérojonctions volumiques étudiées ne devraient pas être affectées par les valeurs sous-estimées de la largeur des bandes interdites.

Dans les hétérojonctions volumiques, comme mentionné à la sous-section 2.3.1, l'alignement des niveaux électroniques ne peut pas être établi à partir des niveaux électroniques des systèmes isolés en raison de la présence d'un moment dipolaire à l'interface donneur-accepteur. En effet, la configuration A-1 de l'hétérojonction volumique possède un moment dipolaire de 2,64 D par cellule de base dans la direction de l'empilement π à l'interface rrP3HT- C_{60} . Ce moment dipolaire est orienté des C_{60} vers les chaînes de rrP3HT, ce qui crée une barrière de potentiel de 0,40 eV

à l'interface et décale les niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport à ceux de la phase du C_{60} vers les plus hautes énergies de liaison, tel qu'illustré à la figure 6.6. Ce décalage du niveau du vide est semblable à celui de 0,5 eV mesuré expérimentalement, en combinant les techniques UPS et de spectroscopie de photoémission inverse (IPES), à l'interface d'une couche mince de C_{60} évaporée sur une couche mince désordonnée de rrP3HT.[223]

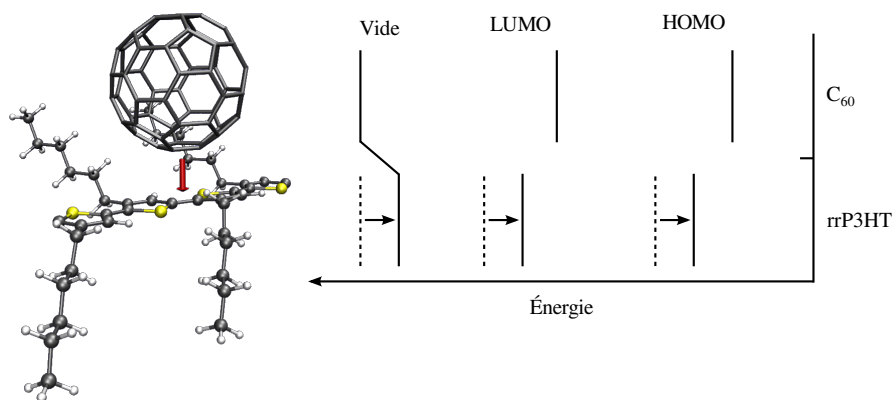


FIGURE 6.6 Schéma du moment dipolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} et de son influence sur la position des états électroniques. Sur le schéma de droite, les lignes pointillées représentent les niveaux électroniques du rrP3HT sans la présence du moment dipolaire et les flèches illustrent le décalage de ces niveaux causé par le moment dipolaire.

L'amplitude et l'orientation du moment dipolaire obtenu correspondent aussi très bien à celles des moments dipolaires présents à l'interface entre le pentacène et le C_{60} . Des valeurs allant de 2,42 à 2,78 D, selon la fonctionnelle employée par les calculs DFT, sont obtenues lorsque la distance séparant le pentacène du C_{60} est équivalente à la distance d'équilibre entre le rrP3HT et le C_{60} . [127] De plus, le moment dipolaire présent à l'interface rrP3HT- C_{60} , tel que ceux observés aux interfaces pentacène- C_{60} , semble être principalement dû aux effets de polarisation provenant de la discontinuité du moment quadripolaire à l'interface, puisque le transfert de charge entre le rrP3HT et le C_{60} calculé à l'aide de la charge de Mulliken est négligeable.[128]

Systèmes moléculaires

Les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques construites selon les configurations A-1, A-2 et A-3 sont aussi étudiées à l'aide de systèmes moléculaires. L'importance de l'ordre dans la direction des chaînes de rrP3HT des hétérojonctions volumiques peut ainsi être mise de l'avant. Les niveaux électroniques frontières à la bande interdite de ces hétérojonctions sont présentés à la figure 6.7 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT. À cette figure, seuls les états associés au C_{60} de la configuration A-1 sont illustrés, puisque les états correspondants des configurations A-2 et A-3 sont quasi identiques. Cette situation

confirme l'absence de couplage entre les états électroniques de la phase du rrP3HT et ceux de la phase du C_{60} dans les hétérojonctions volumiques, telle qu'observée pour les systèmes périodiques. De plus, cette absence de couplage électronique entre les deux phases des hétérojonctions est aussi supportée par le comportement des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT en fonction du nombre de monomères dans les chaînes et du nombre de chaînes dans les empilements π . En effet, le comportement est identique au comportement observé à la figure 5.8 pour les systèmes composés uniquement de rrP3HT.

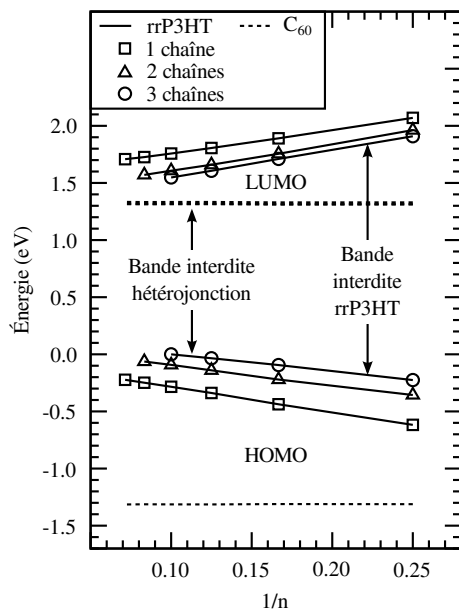


FIGURE 6.7 Graphique des niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon les configurations A-1, A-2 et A-3 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT. Les niveaux électroniques associés au C_{60} sont représentés par des lignes pointillées alors que ceux associés au rrP3HT sont donnés par des lignes pleines.

Le nombre de monomères formant les chaînes du rrP3HT, en déplaçant les niveaux électroniques du rrP3HT, module des propriétés qui sont importantes pour les cellules photovoltaïques, soit la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques, proportionnelle au V_{oc} des dispositifs, ainsi que la largeur de la bande interdite du rrP3HT, première approximation de la bande interdite optique des cellules. La position relative des niveaux électroniques de la phase du C_{60} n'est pas affectée par le nombre de monomères formant les chaînes du rrP3HT. L'augmentation du nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT réduit la largeur de la bande interdite du rrP3HT et diminue la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques. L'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes de rrP3HT, ainsi que l'augmentation de la taille des empilements π abordée dans la sous-section suivante, engendre donc une diminution du V_{oc} des cellules photovoltaïques, ce qui correspond aux observations faites par plusieurs études expérimentales.[40, 141, 144]

Malgré que le comportement des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT dans les hétérojonctions volumiques soit le même que celui dans les systèmes formés uniquement de rrP3HT, les niveaux du rrP3HT des hétérojonctions sont décalés vers les plus hautes énergies de liaison par rapport aux niveaux électroniques de la phase du C_{60} . Ce phénomène de modulation de l'alignement de niveaux électroniques, causé par la présence d'un moment dipolaire à l'interface entre le rrP3HT et le C_{60} , est clairement illustré au graphique de la figure 6.8. L'amplitude des moments dipolaires obtenus pour les hétérojonctions volumiques dans la configuration A-1 se situe entre 1,7 et 1,9 D, ce qui est plus faible que les valeurs obtenues pour les systèmes périodiques. Cette différence est probablement due à la longueur finie des chaînes de rrP3HT dans les systèmes moléculaires, puisque l'amplitude des moments dipolaires augmente avec la longueur des chaînes de rrP3HT dans ces systèmes.

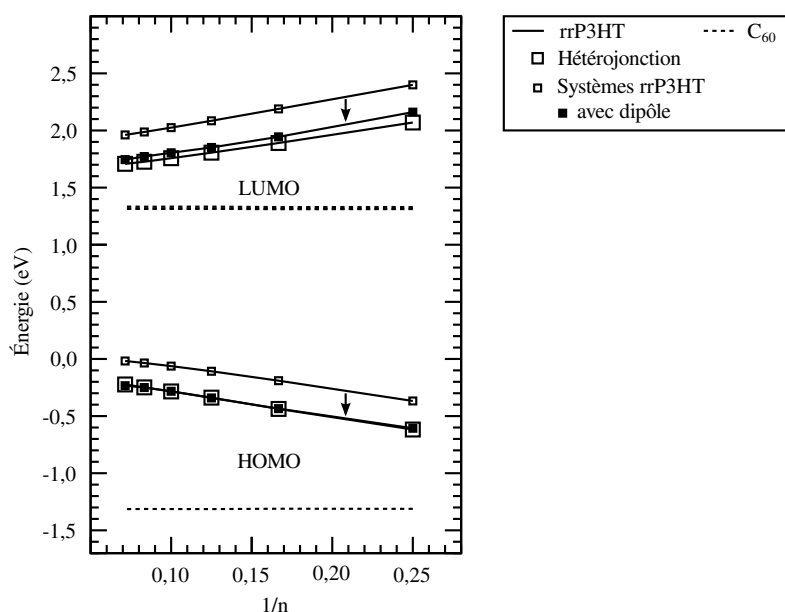


FIGURE 6.8 Graphique comparant les niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires dans la configuration A-1 avec les niveaux électroniques des systèmes de rrP3HT modulés par le moment dipolaire d'interface calculé pour les hétérojonctions. Les résultats sont donnés en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT. Les niveaux électroniques associés au C_{60} sont représentés par des lignes pointillées alors que ceux associés au rrP3HT sont donnés par des lignes pleines. Le déplacement des niveaux électroniques des systèmes isolés de rrP3HT induit par le moment dipolaire d'interface est indiqué par des flèches.

À la figure 6.8, les niveaux électroniques des chaînes isolées de rrP3HT sont comparés à ceux de la phase du rrP3HT des hétérojonctions volumiques dans la configuration A-1, le tout en fonction de $1/n$, où n est le nombre monomères dans les chaînes du polymère. Les niveaux électroniques associés au rrP3HT sont alignés par rapport aux niveaux électroniques du C_{60} , qui demeurent les mêmes, que le C_{60} soit isolé ou dans une hétérojonction volumique. De plus, les niveaux électroniques

des systèmes isolés de rrP3HT décalés par le moment dipolaire d'interface des hétérojonctions volumiques sont ajoutés au graphique. De cette façon, l'importance du moment dipolaire d'interface sur l'alignement des niveaux dans les hétérojonctions volumiques peut être établie. Selon la figure 6.8, la modulation de l'alignement des niveaux électroniques dans les hétérojonctions volumiques est principalement due à ce moment dipolaire entre les phases des systèmes, alors que l'effet du couplage entre les niveaux électroniques des deux phases est négligeable. En effet, les niveaux électroniques des systèmes isolés de rrP3HT incluant l'effet du moment dipolaire chevauchent les niveaux de la phase du rrP3HT des hétérojonctions volumiques pour toutes les longueurs de chaînes considérées. Ce chevauchement est aussi retrouvé pour les systèmes formés par l'empilement π de deux et trois chaînes de rrP3HT.

Il est à noter que l'amplitude de la barrière de potentiel décalant les niveaux électroniques des systèmes isolés de rrP3HT est calculée en considérant que le moment dipolaire présent dans les hétérojonctions volumiques est induit par une charge ponctuelle située au centre du C_{60} et une densité de charge linéique située le long de la chaîne du rrP3HT. Dans les systèmes formés par l'empilement π de deux ou trois chaînes de rrP3HT, la densité linéique de charge considérée demeure située sur la chaîne de rrP3HT la plus proche du C_{60} , puisque, selon les résultats obtenus pour les systèmes périodiques, le moment dipolaire est dû aux effets de polarisation causés par la discontinuité du moment quadripolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} .

Les premières transitions électroniques ayant lieu dans les hétérojonctions volumiques moléculaires sont aussi caractérisées. Les figures 6.9, 6.10 et 6.11 présentent respectivement les fonctions d'ondes et les niveaux électroniques impliqués dans ces transitions électroniques pour les hétérojonctions formées selon les configurations A-1, A-2 et A-3.¹ De plus, toutes les chaînes de rrP3HT présentes dans ces systèmes contiennent chacune 10 monomères. Les transitions électroniques les plus basses en énergie observées dans les hétérojonctions volumiques sont très similaires aux transitions électroniques obtenues pour les systèmes formés uniquement de rrP3HT. Cette grande ressemblance est due au fait que les transitions dans les hétérojonctions s'effectuent entre les états électroniques fortement localisés sur les chaînes de rrP3HT, soit des états qui sont très similaires aux états des systèmes de rrP3HT, outre leur décalage simultané vers les plus hautes énergies de liaison. En effet, les transitions électroniques qui pourraient survenir à plus basse énergie entre l'état HOMO de la phase du rrP3HT et l'un des trois états LUMO dégénérés de la phase du C_{60} possèdent toutes des forces d'oscillateur négligeables. De plus, comme dans le cas des systèmes de rrP3HT, une transition électronique possède une force d'oscillateur appréciable seulement lorsque l'état initial et l'état final sont de même symétrie.

1. Aux figures 6.9, 6.10 et 6.11, seulement la fonction d'onde d'un des trois états LUMO dégénérés de la phase du C_{60} est représentée, car les deux autres fonctions d'ondes sont identiques à une rotation près.

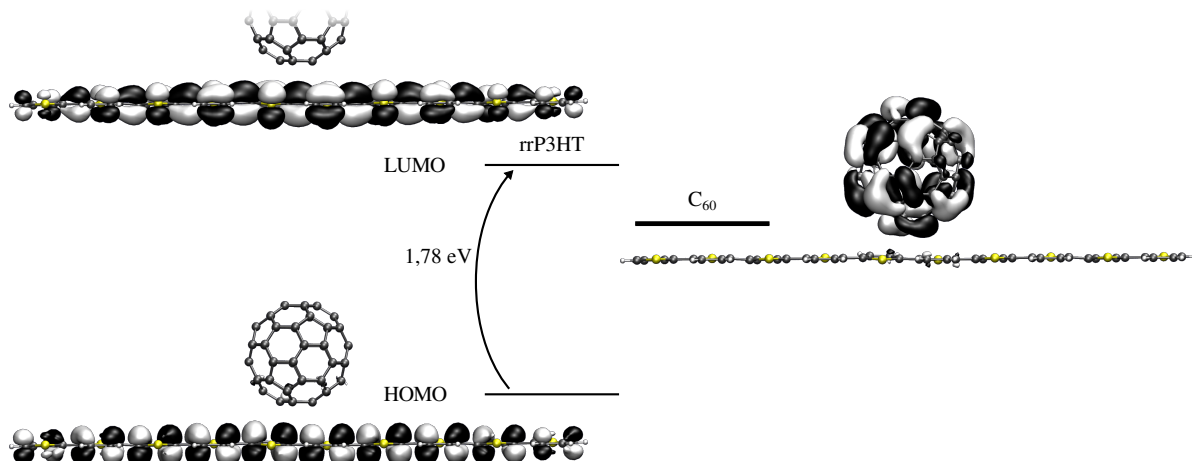


FIGURE 6.9 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans la première transition électronique d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-1 formée d'une chaîne de rrP3HT contenant 10 monomères. Les niveaux électroniques impliqués ainsi que l'énergie de la transition sont donnés.

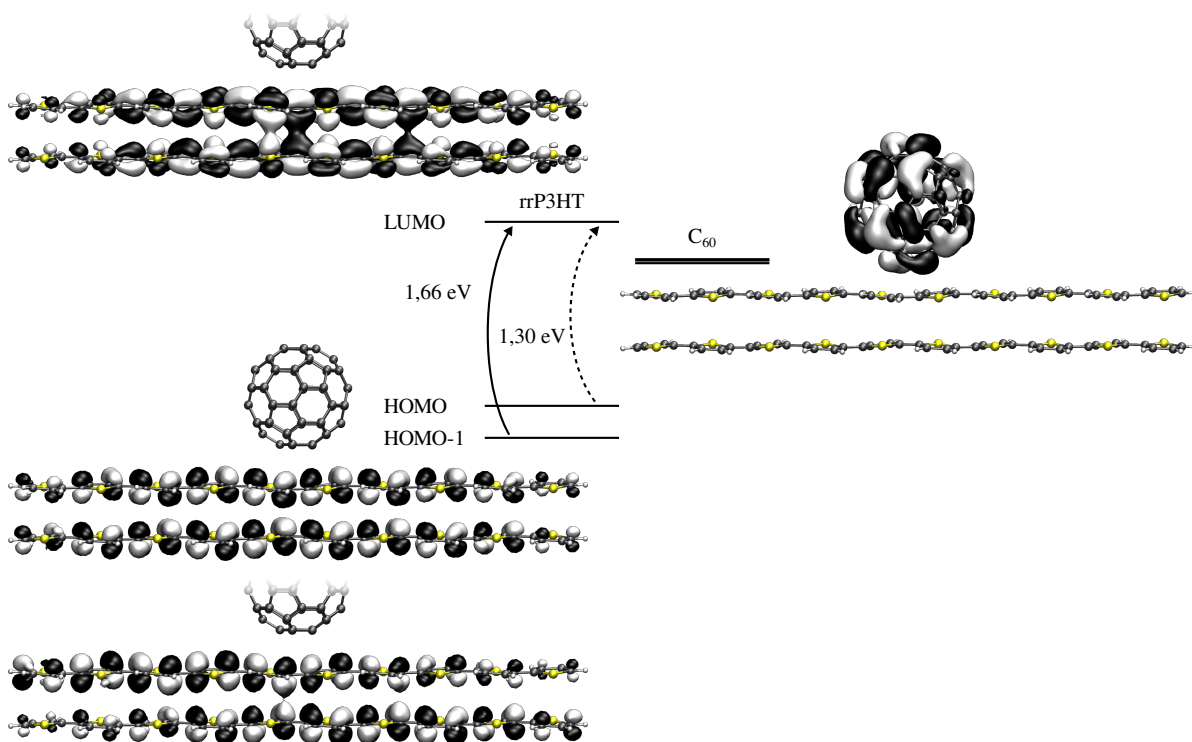


FIGURE 6.10 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-2 formée de deux chaînes de rrP3HT contenant chacune 10 monomères. Les niveaux électroniques impliqués ainsi que l'énergie des transitions sont donnés. La flèche pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable alors que la flèche pointillée indique une transition ayant une force d'oscillateur négligeable.

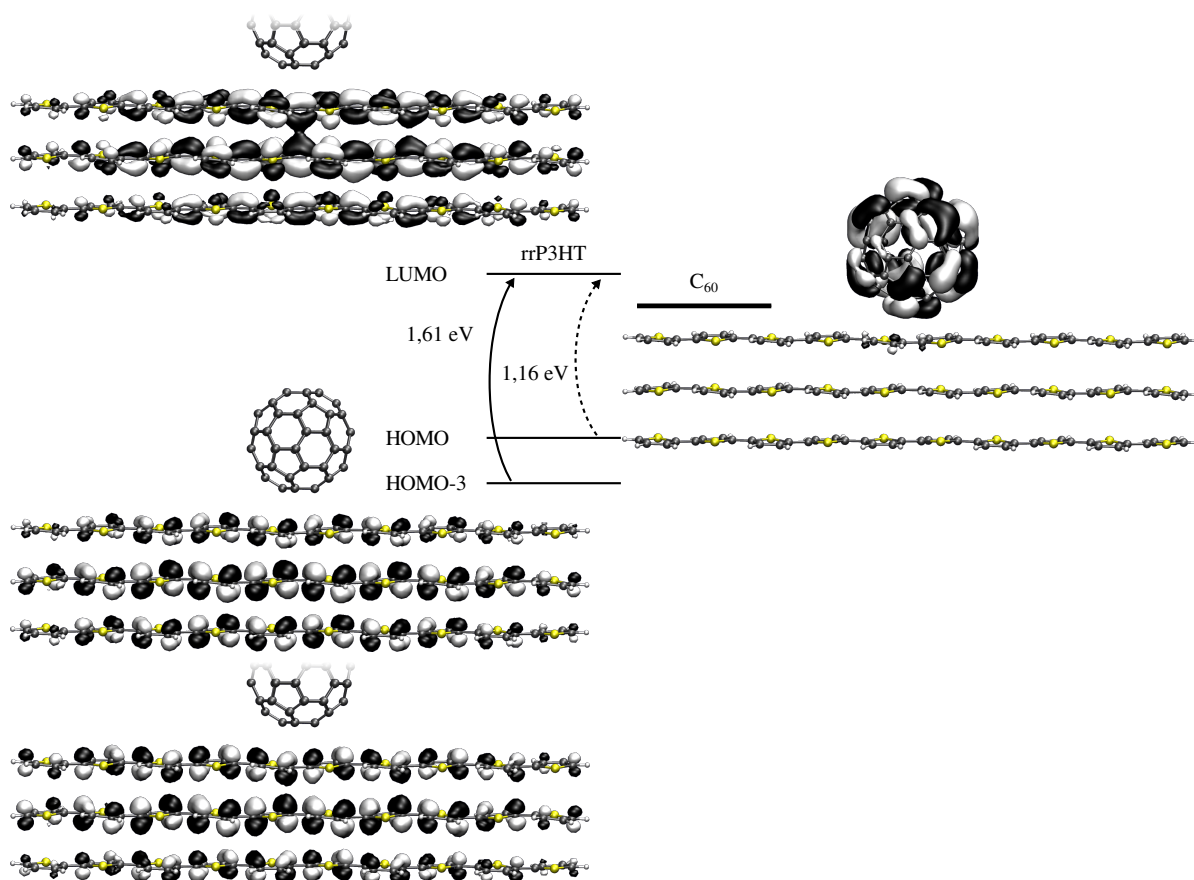


FIGURE 6.11 Schéma des fonctions d'ondes impliquées dans les premières transitions électroniques d'une hétérojonction volumique dans la configuration A-3 formée de trois chaînes de rrP3HT contenant chacune 10 monomères. Les niveaux électroniques impliqués ainsi que l'énergie des transitions sont donnés. La flèche pleine indique une transition ayant une force d'oscillateur appréciable alors que la flèche pointillée indique une transition ayant une force d'oscillateur négligeable.

Dans le cas des hétérojonctions de configuration A-1, la première transition électronique s'effectue à une énergie de 1,78 eV entre les états HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT, deux états antisymétriques par rapport à la symétrie 2_1 reliant les monomères consécutifs de la chaîne de rrP3HT. Dans le cas des hétérojonctions formées selon les configurations A-2 et A-3, comme pour les empilements π de deux et trois chaînes des systèmes de rrP3HT, la transition électronique entre les états HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT possède une force d'oscillateur négligeable en raison de la différence de symétrie de ces états. La première transition électronique ayant une force d'oscillateur appréciable dans ces systèmes, illustrée par une flèche pleine aux figures 6.10 et 6.11, a lieu dans la phase du rrP3HT entre l'état LUMO et un état électronique se trouvant à une énergie de liaison supérieure à l'état HOMO. Cette transition électronique, d'une énergie de 1,66 eV pour la configuration A-2 et de 1,61 eV pour la configuration A-3, implique alors deux

états électroniques qui sont symétriques par rapport à la symétrie C_2 reliant les chaînes du rrP3HT dans la direction de l'empilement π .

Les énergies des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques moléculaires sont présentées à la figure 6.12 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères formant les chaînes de rrP3HT. Ce graphique présente les premières transitions électroniques ayant des forces d'oscillateur substantielles à l'aide de lignes pleines, alors que les transitions entre les états HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT des hétérojonctions dans les configurations A-2 et A-3 sont données par des lignes pointillées afin de représenter leur force d'oscillateur négligeable. La figure 6.12 confirme la faible interaction entre les états électroniques des deux phases des hétérojonctions volumiques, car ce graphique est presque identique à celui de la figure 5.12 obtenu pour les systèmes formés uniquement de rrP3HT. L'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes de rrP3HT dans les hétérojonctions volumiques entraîne une réduction de l'énergie de la plus basse transition électronique observable dans ces systèmes. Cette réduction de la largeur de la bande interdite optique des cellules photovoltaïques organiques est observée expérimentalement suite au recuit des hétérojonctions volumiques.[33, 43, 211] De plus, la figure 6.12 montre que l'augmentation de la longueur de conjugaison des chaînes de rrP3HT influence de façon plus importante l'énergie des premières transitions électroniques que l'augmentation du nombre de chaînes de rrP3HT présentes dans les empilements π , comme pour les systèmes formés uniquement de rrP3HT.

6.2.2 Importance de l'empilement π

La microstructure des hétérojonctions volumiques est un aspect important qui doit être considéré lors de la fabrication des cellules photovoltaïques organiques expérimentales afin d'optimiser leur efficacité de conversion d'énergie. Dans les hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de PCBM, le recuit des mélanges permet une certaine ségrégation de phase et une meilleure cristallinité des domaines de rrP3HT. Ce contrôle de la microstructure, améliorant l'efficacité des dispositifs, met en évidence l'importance de l'ordre et de l'empilement π des chaînes de rrP3HT sur les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques. L'influence de l'empilement π et de la taille des domaines cristallins de rrP3HT sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques est étudiée théoriquement pour des systèmes périodiques et moléculaires.

Les résultats décrits ci-dessous illustrent nettement que l'augmentation de la taille des domaines cristallins du rrP3HT induit une décroissance significative de la valeur du V_{oc} des cellules photovoltaïques. Ce résultat théorique reproduit la diminution du V_{oc} observée expérimentalement suite à la formation de domaines cristallins ordonnés de rrP3HT découlant du recuit des hétérojonctions volumiques.[15, 141] De plus, l'augmentation de la taille des domaines cristallins de rrP3HT pro-

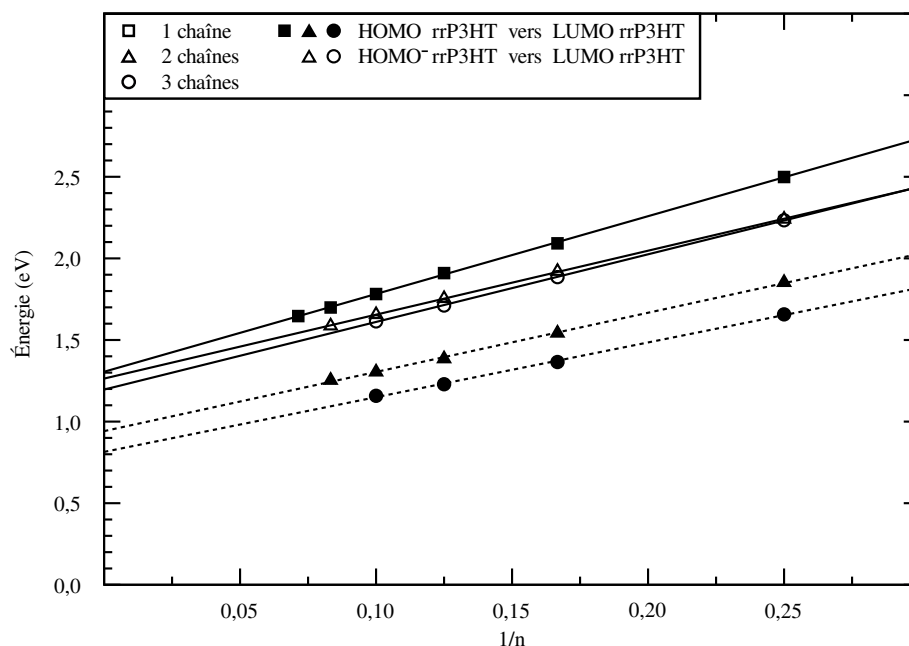


FIGURE 6.12 Graphique de l'énergie des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon les configurations A-1, A-2 et A-3 en fonction de $1/n$, où n est le nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT. Les lignes pleines indiquent les transitions ayant une force d'oscillateur appréciable alors que les lignes pointillées indiquent les transitions ayant une force d'oscillateur négligeable.

voque une décroissance marquée de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques, ce qui explique, par l'augmentation du recouvrement entre le spectre d'absorption des cellules photovoltaïques organiques et le spectre d'émission solaire, l'augmentation du I_{sc} observée pour les dispositifs subissant un recuit thermique.[147] Les résultats théoriques démontrent ainsi clairement que l'optimisation de l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques requiert un compromis concernant la taille des domaines cristallins de rrP3HT, en raison de la variation concomitante de la largeur de la bande interdite optique et du V_{oc} des dispositifs avec l'ordre des systèmes.

Systèmes périodiques

L'influence de l'empilement π et de la taille des domaines cristallins de rrP3HT sur les propriétés électroniques des hétérojonctions volumiques est illustrée à la figure 6.13. Cette figure présente la position des bandes HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT ainsi que celle des trois bandes de la phase du C_{60} dans les hétérojonctions volumiques formées selon les configurations A-1, A-2, A-3 et A-4. Les positions des bandes HOMO et LUMO du rrP3HT prises à Γ sont illustrées par des lignes épaisses situées respectivement dans le haut de la bande de valence et le bas de la bande

de conduction. Quant à la dispersion de ces bandes, celle-ci est représentée par des rectangles ombragés.

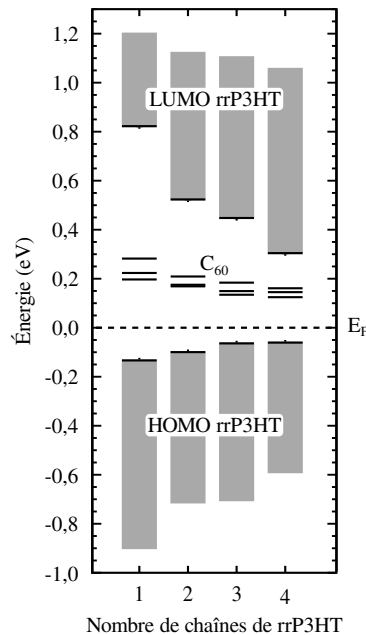


FIGURE 6.13 Diagramme de la position des bandes HOMO et LUMO associées au rrP3HT et des trois bandes associées au C₆₀ des hétérojonctions volumiques construites selon les configurations A-Y en fonction du nombre de chaînes de rrP3HT dans les domaines cristallins. Les lignes épaisses donnent la position des niveaux à Γ et les rectangles ombragés décrivent la dispersion des bandes.

L'impact le plus marqué de l'augmentation des interactions π interchaînes engendrée par l'augmentation du nombre de chaînes de rrP3HT par domaine cristallin est le déplacement du bas de la bande LUMO associée au rrP3HT vers les plus hautes énergies de liaison. Ce déplacement de la LUMO est de 0,54 eV lorsque les domaines de rrP3HT passent d'une à quatre chaînes. De plus, le déplacement de la bande LUMO provoque en une forte décroissance de 0,59 eV de la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT. La largeur de cette bande interdite converge rapidement, avec l'augmentation du nombre de chaînes dans les empilements π , vers la valeur obtenue pour le rrP3HT cristallin à la section 5.2. Dans les systèmes à empilement π , la largeur de la bande interdite est généralement convergée avant d'atteindre un empilement de 10 molécules.[217, 218] L'augmentation de la taille de domaines de rrP3HT cause également le déplacement du haut de la bande HOMO de la phase du rrP3HT vers les plus basses énergies de liaison. Ce déplacement, combiné au décalage des niveaux de la phase du C₆₀ vers les plus hautes énergies de liaison, réduit de 0,27 eV la bande interdite de l'hétérojonction volumique. La réduction de cette bande interdite, qui est proportionnelle à une variation du V_{oc} des dispositifs, est approximativement deux fois plus grande que la modification du V_{oc} obtenue expérimentalement par le recuit de la région active des cellules photovoltaïques.[141, 144] Cette différence est plausiblement due au fait que les hétérojonctions volumiques expérimentales ne passent pas d'un état complètement désordonné à

un état complètement ordonné lors du recuit des dispositifs, ce qui se transpose en une plus faible diminution du V_{oc} que la variation observée théoriquement en allant du système désordonné au système parfaitement cristallisé.

À la figure 6.13, il est aussi possible d'observer pour la phase du rrP3HT une augmentation majeure de la dispersion de la bande LUMO combinée à une réduction de la dispersion de la bande HOMO lorsque la taille des domaines de rrP3HT est augmentée. Cette observation s'explique de la façon suivante. L'augmentation du nombre de chaînes de rrP3HT entre les C_{60} fait augmenter le nombre d'états associés au rrP3HT se retrouvant entre les états associés au C_{60} qui demeurent presque fixes. Dans le cas de la bande HOMO du rrP3HT, la symétrie de la bande ne permet pas à celle-ci de croiser les bandes du C_{60} situées à plus haute énergie de liaison, ce qui force une réduction de la dispersion de cette bande en raison de la présence des nouveaux états associés au rrP3HT. Dans le cas de la bande LUMO, la symétrie de la bande permet à celle-ci de croiser les bandes associées au C_{60} situées à plus basse énergie de liaison, ce qui engendre une plus grande dispersion de la bande LUMO de la phase du rrP3HT. La présence des états associés aux molécules de C_{60} dans les hétérojonctions volumiques limite donc légèrement la mobilité des porteurs de charge positifs à l'intérieur des domaines du rrP3HT, ce qui est observé expérimentalement.[139, 147, 224]

Systèmes moléculaires

L'influence de l'ordre et de l'empilement π des chaînes de rrP3HT sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques est également étudiée à l'aide des systèmes moléculaires. Le tableau 6.2 répertorie les valeurs, tirées des graphiques des figures 6.7 et 6.12, de la largeur des bandes interdites ainsi que de l'énergie des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques employant des chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. La configuration formée d'une seule chaîne de rrP3HT représente une hétérojonction volumique désordonnée, alors que la configuration formée de trois chaînes de rrP3HT correspond au système moléculaire le plus ordonné étudié. La dernière ligne du tableau établit l'importance de l'ordre en présentant les différences entre les deux systèmes.

Tout d'abord, les variations des propriétés propres à la phase du rrP3HT des hétérojonctions volumiques sont similaires aux variations observées dans les systèmes formés uniquement de rrP3HT, détaillées au tableau 5.3, malgré la présence du C_{60} . La formation d'empilements π de chaînes de rrP3HT dans les hétérojonctions volumiques permet donc de retrouver les propriétés électroniques et optiques des agrégats-H de chaînes de rrP3HT. En effet, les interactions π - π entre les chaînes de rrP3HT des hétérojonctions réduisent la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT ainsi que l'énergie de la première transition électronique observable, ce qui reproduit les résultats expérimentaux.[33, 37] Il est à noter que le décalage vers le rouge du spectre d'absorption est

TABLEAU 6.2 Influence de l'ordre sur la largeur de la bande interdite de l'hétérojonction volumique, sur la largeur de la bande interdite du rrP3HT et sur l'énergie des premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques employant des chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. Les valeurs entre parenthèses font référence à la transition électronique de plus basse énergie, mais qui possède une force d'oscillateur négligeable. Les valeurs sont données en eV.

	Bande interdite		Transition	
	Hétérojonction	rrP3HT	Énergie	Contribution (rrP3HT)
Désordonné	1,60	2,04	1,78	HOMO → LUMO
Ordonné	1,30	1,55	1,61 (1,16)	HOMO-3 → LUMO HOMO → LUMO
Différence	-0,30	-0,49	-0,17 (-0,62)	

légèrement plus faible pour les hétérojonctions volumiques que pour les systèmes formés uniquement de rrP3HT, ce qui est observé expérimentalement suite au recuit des régions actives.[147]

L'influence de l'ordre sur les propriétés électroniques des hétérojonctions volumiques moléculaires est similaire à celle observée pour les systèmes périodiques à la figure 6.7. En effet, l'augmentation de la taille des domaines cristallins de rrP3HT entraîne une réduction simultanée de la largeur de la bande interdite de l'hétérojonction volumique et de la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT. L'augmentation de la taille de ces domaines cristallins engendre donc une diminution du V_{oc} , similaire à celle obtenue pour les systèmes périodiques, ainsi qu'une réduction de la largeur de la bande interdite optique des cellules photovoltaïques organiques. Cependant, la réduction de la bande interdite optique des dispositifs est beaucoup plus faible que la réduction de la bande interdite de la phase du rrP3HT. Ce phénomène est dû au changement des états impliqués dans la première transition électronique possédant une force d'oscillateur appréciable lorsque l'ordre structural dans les hétérojonctions volumiques augmente.

6.2.3 Influence de la distance interfaciale

Le contrôle précis de la microstructure des interfaces donneur-accepteur est un aspect pouvant avoir un impact important sur l'efficacité de conversion d'énergie des dispositifs organiques. En effet, la microstructure peut moduler les propriétés électroniques et optiques de ces systèmes proches des interfaces qui sont primordiales au processus photovoltaïque. Expérimentalement, il est possible de concevoir des méthodes de fabrication imposant des contraintes géométriques aux hétérojonctions volumiques de façon à influencer l'arrangement des interfaces entre le rrP3HT et le C_{60} . L'influence de la distance séparant les chaînes de rrP3HT des molécules de C_{60} sur les

propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques périodiques et moléculaires est donc étudiée théoriquement.

Selon les résultats décrits ci-dessous qui sont obtenus pour les systèmes périodiques et moléculaires, réduire la distance entre les phases des hétérojonctions volumiques dans la direction de l'empilement π ne modifie pas la largeur de la bande interdite optique et, par le fait même, ne rectifie pas le décalage entre le spectre d'émission solaire et le spectre d'absorption des hétérojonctions volumiques. Néanmoins, une réduction de la distance interfaciale entre les deux phases des hétérojonctions volumiques engendre une hausse notable du V_{oc} des dispositifs. Cette hausse, induite par l'augmentation du moment dipolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} , permettrait d'augmenter l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques, car cette efficacité est généralement limitée par la valeur de V_{oc} . [34]

Systèmes périodiques

L'influence de la distance d séparant les chaînes de rrP3HT des molécules de C_{60} dans la direction de l'empilement π sur les propriétés électroniques de l'hétérojonction volumique formée selon la configuration A-1 est présentée à la figure 6.14. Cette figure est construite de la même façon que la figure 6.13, c'est-à-dire en illustrant les positions prises à Γ des bandes HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT par des lignes épaisses et en représentant la dispersion de ces bandes par des rectangles ombragés.

L'impact le plus notable de la modulation de la distance interfaciale est le déplacement des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport à ceux de la phase du C_{60} . En effet, la diminution de la distance d cause le déplacement simultané des niveaux HOMO et LUMO du rrP3HT d'une valeur quasi identique vers les plus hautes énergies de liaison. Également, la diminution de d cause une augmentation de la séparation entre les trois états associés au C_{60} qui se déplacent vers les plus basses énergies de liaison. La principale conséquence du déplacement des niveaux électroniques avec la diminution de la distance interfaciale d est l'augmentation de la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques, ce qui se traduit par une augmentation du V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques. Il est aussi important de noter que la variation de la distance interfaciale d laisse la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT, première approximation de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques, pratiquement inchangée.

Ces déplacements en énergie des niveaux électroniques sont en accord avec la tendance et l'amplitude des variations observées lors de la formation d'interfaces entre le pentacène et le C_{60} . [127] Le déplacement des niveaux électroniques dans ces systèmes peut être attribué à la variation du moment dipolaire présent à l'interface rrP3HT- C_{60} . Cette variation du moment dipolaire illustrée à la figure 6.15 est très proche de la variation observée aux interfaces entre le pentacène et les

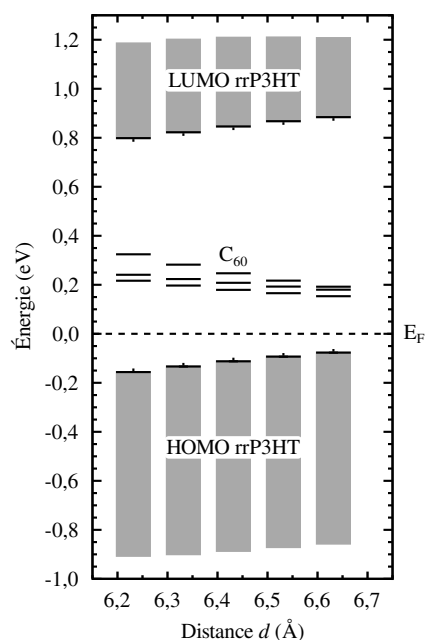


FIGURE 6.14 Diagramme de la position des bandes HOMO et LUMO associées au rrP3HT ainsi que des trois bandes associées au C_{60} des hétérojonctions volumiques construites selon la configuration A-1 en fonction de la distance d séparant les chaînes de rrP3HT des C_{60} . Les lignes épaisses donnent les niveaux énergétiques à Γ et les rectangles ombragés décrivent la dispersion des bandes.

molécules de C_{60} pour des modulations similaires de la distance interfaciale.[127] La modulation du moment dipolaire causé par la diminution de la distance d engendre une augmentation de la barrière de potentiel aux interfaces rrP3HT- C_{60} . Sur l'ensemble des distances considérées, cette variation de la barrière de potentiel provoque un décalage de 0,13 eV des niveaux électroniques centrés sur les C_{60} par rapport à ceux centrés sur les chaînes de rrP3HT, ce qui est quasi identique au déplacement de 0,14 eV des niveaux électroniques observé à la figure 6.14.

Systèmes moléculaires

L'influence de la distance d sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques est également étudiée à l'aide de systèmes moléculaires construits selon la configuration A-1 en employant des chaînes de rrP3HT formées de 10 monomères. Tout d'abord, la figure 6.16 présente les niveaux électroniques associés au rrP3HT et ceux associés au C_{60} en fonction de la distance interfaciale d . Le déplacement, causé par la variation de d , des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport aux niveaux de la phase du C_{60} confirme le déplacement des niveaux observé à la figure 6.14 pour les systèmes périodiques qui engendre une augmentation du V_{oc} des dispositifs. En effet, un déplacement simultané d'environ 0,12 eV des niveaux HOMO et LUMO du rrP3HT vers les plus grandes énergies de liaison par rapport aux niveaux électroniques du C_{60}

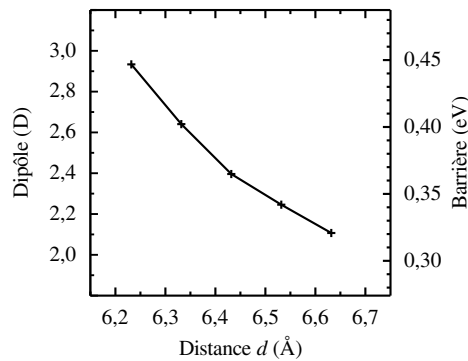


FIGURE 6.15 Graphique de la variation du dipôle allant des C_{60} vers les chaînes de rrP3HT et de la barrière de potentiel induite par celui-ci à l'interface rrP3HT- C_{60} en fonction de la distance interfaciale d .

est obtenu pour les systèmes moléculaires lorsque la distance d diminue, alors que ce déplacement est de 0,14 eV pour les systèmes périodiques.

La figure 6.16 présente également la position des niveaux électroniques des chaînes isolées de rrP3HT ainsi que la position décalée de ces niveaux lorsque le moment dipolaire d'interface calculé pour les hétérojonctions volumiques est considéré. L'augmentation de la barrière de potentiel à l'interface rrP3HT- C_{60} provenant de l'augmentation du moment dipolaire induite par la réduction de la distance d mène à un excellent accord entre la position des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT des hétérojonctions volumiques et la position ajustée des niveaux électroniques des chaînes isolées de rrP3HT. Le déplacement des niveaux électroniques des systèmes moléculaires induit par la modulation de la distance interfaciale peut être attribué, comme dans le cas des systèmes périodiques, au changement du moment dipolaire à l'interface rrP3HT- C_{60} . Il est à noter que la méthode employée pour convertir le moment dipolaire en une barrière de potentiel est plus adaptée que la méthode employée par Marchiori *et al.*[28] En effet, cette dernière méthode considère une charge ponctuelle au lieu d'une densité linéique de charge pour représenter les chaînes de rrP3HT, ce qui mène à une variation trop rapide de la barrière de potentiel avec la distance d .

La figure 6.17 présente l'influence de la distance interfaciale sur les largeurs des bandes interdites des hétérojonctions volumiques et de la phase du rrP3HT ainsi que sur l'énergie de la première transition électronique. Cette figure illustre clairement que seule la bande interdite des hétérojonctions volumiques est affectée par la distance interfaciale d . En effet, la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT et l'énergie de la première transition électronique observable, ayant lieu entre la HOMO et la LUMO du rrP3HT, sont très peu affectées par la variation de la distance d . Pour les configurations d'hétérojonctions volumiques formées de plus d'une chaîne de rrP3HT entre les C_{60} , l'utilisation de contraintes externes pour moduler la distance interfaciale entraînerait probablement une modulation de la distance entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement

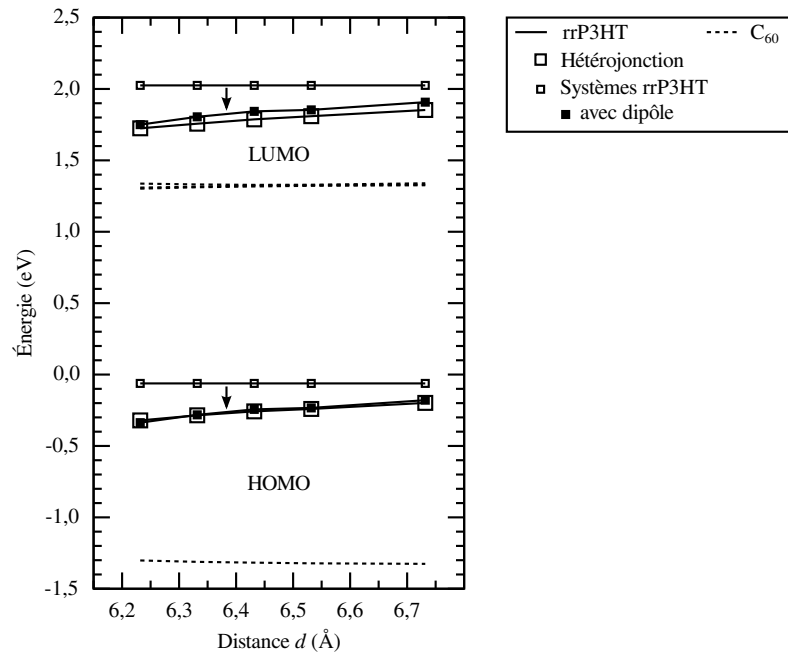


FIGURE 6.16 Graphique comparant les niveaux électroniques frontières à la bande interdite des hétérojonctions volumiques moléculaires construites selon la configuration A-1 avec les niveaux électroniques des systèmes de rrP3HT modulés par le moment dipolaire d'interface calculé pour les hétérojonctions. Les résultats sont donnés en fonction de la distance interfaciale d . Les chaînes de rrP3HT employées sont formées de 10 monomères. Les niveaux électroniques associés au C_{60} sont représentés par des lignes pointillées alors que ceux associés au rrP3HT sont donnés par des lignes pleines. Le déplacement des niveaux électroniques des systèmes isolés de rrP3HT induit par le moment dipolaire d'interface est indiqué par des flèches.

π . Cependant, malgré une variation de la distance entre les chaînes de rrP3HT, l'énergie de la première transition électronique dans ces hétérojonctions ne sera pas influencée par les contraintes externes. En effet, comme l'illustre la figure 5.18 pour les systèmes de rrP3HT, la variation de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π n'affecte pas l'énergie de la première transition électronique observable en raison du changement des états électroniques impliqués dans cette transition.

Les résultats obtenus pour les systèmes moléculaires concernant l'influence de la distance interfaciale sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques confirment ceux calculés pour les systèmes périodiques. En effet, la réduction de la distance d , causant une augmentation du moment dipolaire d'interface, décale les niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport à ceux de la phase du C_{60} . Ceci a pour effet de réduire le V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques, sans toutefois influencer la largeur de leur bande interdite optique.

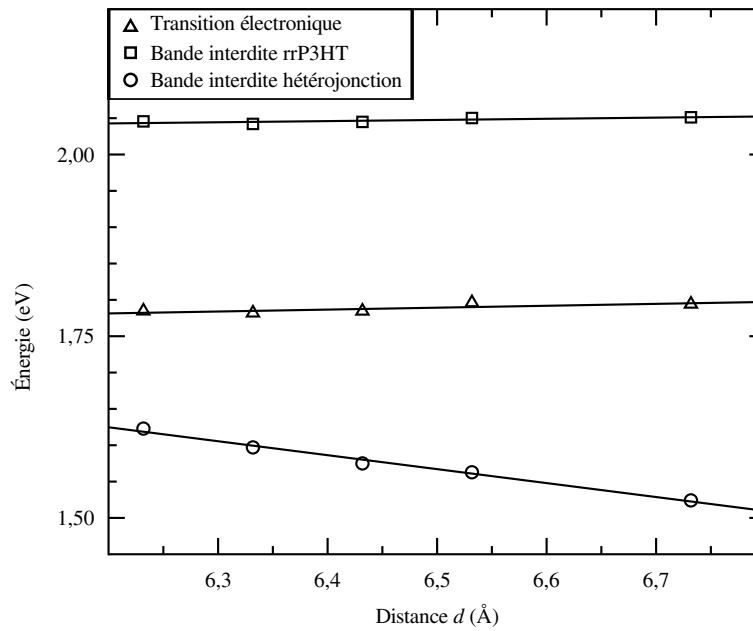


FIGURE 6.17 Graphique de la largeur de la bande interdite des hétérojonctions volumiques, de la largeur de la bande interdite de la phase du rrP3HT et de l'énergie de la première transition électronique des hétérojonctions volumiques dans la configuration A-1 en fonction de la distance interfaciale d . Les chaînes de rrP3HT employées sont formées de 10 monomères.

En conclusion, l'étude des propriétés géométriques, électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques a démontré que la microstructure de ces systèmes est un aspect important à considérer pour augmenter l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques. L'optimisation de la géométrie de l'interface rrP3HT-C₆₀ a établi que les molécules de C₆₀ insérées entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π sont presque libres de se déplacer le long des chaînes ainsi que de changer d'orientation. Ce faible couplage entre les deux phases se remarque également par la forte localisation des états électroniques du rrP3HT et du C₆₀ sur leur phase respective. L'alignement de ces niveaux électroniques est principalement régi par le moment dipolaire interfacial qui décale les états de la phase du rrP3HT vers les plus hautes énergies de liaison par rapport à ceux de la phase du C₆₀. Le moment dipolaire n'influence pas la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques, puisque la première transition électronique observable implique uniquement des états de la phase du rrP3HT. De plus, le degré d'ordre dans les hétérojonctions volumiques influence l'ampleur des interactions interchaînes π - π , ce qui module la dispersion des bandes HOMO et LUMO de la phase du rrP3HT ainsi que la largeur de la bande interdite de cette phase. Ce degré d'ordre doit alors être optimisé pour maximiser l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques, car l'augmentation des interactions π - π fait diminuer la valeur du V_{oc} et augmenter la valeur du I_{sc} . Finalement, la valeur du V_{oc} des dispositifs peut être augmentée en réduisant la distance interfaciale entre le rrP3HT et le C₆₀. Cette stratégie augmente uniquement le moment dipolaire interfacial, ce qui n'influence pas la valeur du I_{sc} .

Chapitre 7

Conclusion

7.1 Synthèse des travaux

Le projet de recherche effectué a permis l'avancement des connaissances sur les propriétés électroniques et optiques des systèmes cristallins de rrP3HT et des hétérojonctions volumiques formées de rrP3HT et de C_{60} , deux matériaux archétypes employés dans les cellules photovoltaïques organiques. L'influence de l'ordre et de la microstructure des interfaces entre le donneur et l'accepteur des hétérojonctions volumiques sur les caractéristiques des cellules photovoltaïques organiques a également été déterminée. Les résultats obtenus pour les mélanges donneur-accepteur ont permis d'identifier les aspects à considérer pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques organiques. Les principaux résultats de ce projet de recherche ont ainsi mené à la rédaction des articles intitulés *Structural and electronic properties of poly(3-hexylthiophene) π -stacked crystals* et *Band alignment engineering in organized rrP3HT/ C_{60} bulk heterojunction*. [225, 226] De plus, un troisième article, examinant l'influence de la microstructure des hétérojonctions volumiques sur les propriétés de leur premier état triplet excité, est en cours de préparation. Une synthèse des principaux résultats du projet et des conclusions qui en sont tirées est effectuée ci-dessous.

Étude du poly(3-hexylthiophène) régiorégulier cristallin

Tout d'abord, l'étude des systèmes de rrP3HT cristallins a permis d'établir les propriétés structurales de ce polymère largement utilisé dans le domaine de l'électronique organique. La géométrie des chaînes isolées de rrP3HT a été optimisée et utilisée pour construire plusieurs configurations de systèmes cristallins. La configuration cristalline optimale, stabilisant les chaînes isolées de rrP3HT de 875 meV/monomère, est formée de deux chaînes de rrP3HT par cellule de base orthorhombique dans la direction de l'empilement π . Une symétrie de rotation C_2 d'axe parallèle à la direction des chaînes principales du rrP3HT relie les deux chaînes de polymère non équivalentes de la cellule de base. Cette configuration doit sa stabilité à la distribution uniforme des chaînes latérales d'alkyles, similaire à la distribution observée dans les cristaux de polyéthylène, [202] minimisant la répulsion stérique entre celles-ci. De plus, cette configuration permet la formation d'un empilement π compact des chaînes de rrP3HT dans lequel la distance perpendiculaire interchaîne est de 3,4 Å, distance récemment confirmée par des études théoriques et expérimentales. [203, 205] Finalement, l'inclinaison des chaînes principales du rrP3HT et des chaînes latérales d'alkyles confère une conformation zigzag au système, ce qui est également confirmé par des études théoriques et

expérimentales. Cette conformation permet aux chaînes latérales de s'accommoder des dimensions d'équilibre de la cellule de base sans devoir s'interdigiter.[203, 207]

Suite à l'optimisation de la géométrie, les propriétés électroniques et optiques du rrP3HT cristallin à l'équilibre ont été calculées. La structure de bandes obtenue possède des dégénérescences aux limites de la zone de Brillouin dans les directions des chaînes principales du rrP3HT et de leur empilement π causées par les deux éléments de symétrie présents dans la cellule de base du cristal. De plus, la dispersion des bandes HOMO et LUMO est élevée dans ces deux directions du réseau cristallin, ce qui permet le transport bidimensionnel efficace des porteurs de charge observé dans les transistors organiques à effet de champ.[31] La position des niveaux électroniques du rrP3HT a également été établie pour des systèmes moléculaires. Dans ces systèmes, une diminution de la largeur de la bande interdite est observée avec l'augmentation de la longueur des chaînes de rrP3HT. Cette variation de la largeur de la bande interdite est plus lente que la variation préalablement calculée dans la littérature, ce qui est attribué à l'utilisation de la correction CS00 apportée à la fonctionnelle B3LYP permettant de compenser la décroissance trop abrupte du potentiel d'échange-corrélation.[209] Cette correction permet donc de mieux représenter les résultats expérimentaux. Les premières transitions électroniques dans les systèmes moléculaires de rrP3HT ont aussi été caractérisées. Dans le cas des systèmes désordonnés, la transition électronique observable ayant la plus basse énergie a lieu entre les états électroniques HOMO et LUMO. Cependant, à l'apparition des interactions interchaînes π - π dans la configuration cristalline, les états impliqués dans cette première transition électronique ne sont plus les mêmes. Les états impliqués dans la plus basse transition électronique possédant une force d'oscillateur appréciable sont alors l'état LUMO et le premier état électronique se trouvant sous l'état HOMO et ayant la même symétrie que l'état LUMO.

Par la suite, l'influence du degré d'ordre des systèmes de rrP3HT sur leurs propriétés électroniques et optiques a été étudiée. L'augmentation du couplage interchaîne π - π a comme principale conséquence l'augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO dans les directions des chaînes principales et de l'empilement π , ce qui est observé expérimentalement par l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge avec l'ordre.[31, 32] De plus, l'augmentation des interactions interchaînes déstabilise l'état HOMO et stabilise l'état LUMO, ce qui engendre une diminution importante de la largeur de la bande interdite, soit une diminution de 0,83 eV pour les systèmes périodiques et d'approximativement 0,63 eV pour les systèmes moléculaires. Cependant, la grande réduction de la largeur de la bande interdite n'est pas accompagnée d'une diminution aussi importante de la largeur de la bande interdite optique des systèmes de rrP3HT en raison du changement des niveaux électroniques impliqués dans la première transition électronique observable lorsque le couplage interchaîne π - π augmente. Néanmoins, l'augmentation de l'ordre dans les systèmes de rrP3HT est accompagnée d'une réduction de l'énergie de la première transition électronique

de 0,23 eV, ce qui se compare favorablement au déplacement vers le rouge des pics d'absorption observé expérimentalement lors du passage d'un système désordonné à un système ordonné.

Finalement, les propriétés électroniques et optiques du rrP3HT cristallin soumis à différentes contraintes ont été étudiées afin d'ouvrir la voie à l'ingénierie des dispositifs contenant du rrP3HT. Les propriétés du rrP3HT cristallin ont donc été calculées en fonction de la distance interchaîne. Il a été déterminé que la variation de la distance interchaîne dans la direction des chaînes latérales d'alkyles influence très peu les propriétés du rrP3HT cristallin, alors que la variation de la distance interchaîne dans la direction de l'empilement π mène à une variation linéaire de la dispersion des bandes reliées au transport des porteurs de charge. L'application d'une pression de 2,3 kbar dans la direction de l'empilement π des systèmes, similaire à la pression requise pour obtenir une transition isolant-semiconducteur dans certaines couches minces de cristaux liquides organiques,[215] cause une diminution de 0,05 Å de la distance interchaîne et entraîne une augmentation de la dispersion des bandes HOMO et LUMO d'approximativement 6,5 %. L'augmentation du couplage interchaîne π - π réduit également la largeur de la bande interdite, sans toutefois affecter la largeur de la bande interdite optique en raison des états impliqués dans la transition électronique de plus basse énergie. L'utilisation de contraintes géométriques permet donc un certain contrôle des propriétés électroniques associées au transport des porteurs de charge, sans affecter la bande interdite optique des systèmes ordonnés de rrP3HT.

Étude des mélanges de poly(3-hexylthiophène) régiorégulier – fullerènes

L'étude des propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques organiques formées de rrP3HT et de C_{60} a suivi l'étude du rrP3HT cristallin servant de système de référence. Tout d'abord, les géométries de différentes configurations d'hétérojonctions volumiques, pour lesquelles le ratio massique entre les deux phases est proche du ratio 1:1 employé expérimentalement, ont été optimisées. Les résultats démontrent que la configuration la plus stable est obtenue lorsque les C_{60} sont insérés entre les chaînes de rrP3HT dans la direction de l'empilement π à une distance d'équilibre de 6,35 Å et que les pentagones des C_{60} font face à un lien unissant deux monomères des chaînes de rrP3HT. Toutefois, les molécules de C_{60} sont presque libres de se déplacer le long des chaînes de rrP3HT ainsi que de changer d'orientation, puisque la différence d'énergie totale par cellule de base entre les différentes configurations étudiées est au maximum de 75 meV. De plus, l'interaction entre les deux phases des hétérojonctions volumiques est faible, ce qui encourage la ségrégation de phase observée expérimentalement. En effet, l'énergie de cohésion de la configuration d'équilibre de 1,87 eV par cellule de base témoigne de cette faible interaction entre les phases, puisque cette énergie, similaire à l'énergie de cohésion des solides de C_{60} , est environ deux fois inférieure à l'énergie de cohésion du rrP3HT cristallin. L'étude computationnelle a également porté sur des systèmes contenant plusieurs chaînes de rrP3HT entre les C_{60} dans la direction

de l'empilement π afin de caractériser l'influence la ségrégation de phase et de l'ordre sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques organiques. Ces systèmes, dont la géométrie a été optimisée, ont été construits en employant les configurations d'équilibre du rrP3HT cristallin et des hétérojonctions volumiques.

Les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques représentant des systèmes désordonnés ont premièrement été calculées. La structure de bandes ainsi que les fonctions d'ondes ont clairement illustré que les états électroniques du rrP3HT et ceux provenant du C_{60} demeurent fortement localisés sur leur phase respective dans les hétérojonctions volumiques. Les bandes HOMO et LUMO des hétérojonctions volumiques proviennent respectivement de la bande HOMO des chaînes isolées de rrP3HT et de la bande LUMO triplement dégénérée t_{1u} des C_{60} isolés. De plus, à l'exception de la levée des dégénérescences aux frontières de la zone de Brillouin due au bris des éléments de symétrie dans la cellule de base, les propriétés des bandes associées à la phase du rrP3HT ressemblent grandement à celles des chaînes isolées de rrP3HT. Dans les systèmes moléculaires, l'absence de couplage entre les états électroniques des deux phases des hétérojonctions est confirmée, puisque le comportement des niveaux électroniques en fonction du nombre de monomères dans les chaînes de rrP3HT est identique à celui des systèmes formés uniquement de rrP3HT. De plus, puisque la position des niveaux électroniques associés aux molécules de C_{60} n'est pas affectée par la longueur de conjugaison des chaînes de rrP3HT, l'augmentation de la longueur de conjugaison du polymère mène directement à une diminution du V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques.

Il a également été démontré que l'alignement des niveaux électroniques dans les hétérojonctions volumiques ne peut pas être prédit à partir de l'alignement des bandes des deux phases prises séparément. En effet, la présence d'un moment dipolaire à l'interface donneur-accepteur, orienté dans la direction de l'empilement π allant des molécules de C_{60} vers les chaînes de rrP3HT, est principalement responsable du décalage des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT vers les plus hautes énergies de liaison par rapport à ceux de la phase du C_{60} . Le moment dipolaire de 2,64 D par cellule de base obtenu pour les systèmes périodiques est similaire aux moments dipolaires présents aux interfaces pentacène- C_{60} et produit une barrière de potentiel de 0,40 eV comparable à la barrière de 0,5 eV mesurée expérimentalement.[127, 223] Dans les systèmes moléculaires, les niveaux électroniques de la phase du rrP3HT des hétérojonctions volumiques peuvent être obtenus à partir des niveaux électroniques des systèmes formés uniquement de rrP3HT en décalant ces niveaux à l'aide d'une barrière de potentiel. La hauteur de cette barrière de potentiel est calculée en considérant que le moment dipolaire interfacial est induit par une charge ponctuelle située au centre du C_{60} et une densité de charge linéique le long de la chaîne de rrP3HT. De plus, l'analyse de la charge de Mulliken semble montrer que le transfert de charge entre les deux phases des hétérojonctions volumiques est négligeable, ce qui implique que le moment dipolaire est principalement causé par la discontinuité du moment quadripolaire à l'interface donneur-accepteur.

La présence du moment dipolaire à l'interface rrP3HT-C₆₀ n'influence pas les premières transitions électroniques des hétérojonctions volumiques moléculaires, qui demeurent presque identiques aux transitions observées dans les systèmes formés uniquement de rrP3HT. En effet, les transitions électroniques situées à plus basse énergie impliquant l'état HOMO de la phase du rrP3HT et l'un des trois états LUMO dégénérés de la phase du C₆₀ possèdent des forces d'oscillateur négligeables.

Par la suite, l'influence de la taille et de l'ordre des domaines cristallins de rrP3HT, deux paramètres pouvant être partiellement contrôlés lors de la fabrication des dispositifs, sur les propriétés des hétérojonctions volumiques a été étudiée. Selon les résultats calculés pour les systèmes périodiques et les systèmes moléculaires, l'augmentation de la taille des domaines cristallins du rrP3HT provoque un déplacement des niveaux électroniques qui entraîne une décroissance importante de la valeur du V_{oc} des cellules photovoltaïques, reproduisant ainsi les résultats expérimentaux découlant du recuit des hétérojonctions volumiques.[15, 141] De plus, l'augmentation de la taille des domaines cristallins de rrP3HT induit une décroissance de la largeur de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques et permet ainsi une augmentation du recouvrement entre le spectre d'absorption des cellules photovoltaïques organiques et le spectre d'émission solaire. Ce dernier résultat est observé expérimentalement par le biais de l'augmentation de la valeur du I_{sc} des dispositifs suite à leur recuit.[147] La taille des domaines cristallins de rrP3HT doit donc être optimisée afin de maximiser l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques, puisque le comportement du V_{oc} et du I_{sc} des dispositifs est opposé par rapport à l'empilement π des chaînes de rrP3HT.

Finalement, l'importance de la microstructure des interfaces donneur-accepteur a été considérée en calculant les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques en fonction de la distance séparant les chaînes de rrP3HT des molécules de C₆₀. Les résultats obtenus ont permis de démontrer que la distance interfaciale influence l'amplitude du moment dipolaire, ce qui module l'alignement des niveaux électroniques de la phase du rrP3HT par rapport à ceux de la phase du C₆₀. Une réduction de la distance interfaciale engendre alors une hausse marquée du V_{oc} des cellules photovoltaïques organiques, sans toutefois influencer la largeur de la bande interdite optique des hétérojonctions volumique en raison des états impliqués dans les premières transitions électroniques observables. De plus, en considérant les résultats obtenus pour les systèmes de rrP3HT cristallin, la largeur de la bande interdite optique des hétérojonctions volumiques ne serait pas influencée par une réduction simultanée de la distance interfaciale rrP3HT-C₆₀ et de la distance interchaîne induite par une pression externe au système. Bref, l'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques organiques peut être améliorée par des méthodes de fabrication imposant des contraintes géométriques aux hétérojonctions volumiques afin d'augmenter la valeur du V_{oc} , sans influencer la valeur du I_{sc} des dispositifs.

7.2 Regard sur les choix théoriques

Au terme de ce projet de recherche, l'influence de l'ordre et de la configuration des interfaces donneur-accepteur sur les propriétés électroniques et optiques des hétérojonctions volumiques organiques a été déterminée computationnellement. Les différents choix considérés pour effectuer les calculs possèdent toutefois certaines limitations.

Tout d'abord, la taille ainsi que la nature polymérique des différents systèmes étudiés complexifient grandement l'optimisation de leur géométrie. Les géométries d'équilibre obtenues pour les différents systèmes sont alors des géométries métastables qui dépendent partiellement du choix initial des configurations testées. Cependant, les géométries d'équilibre obtenues dans ce projet concordent avec les résultats théoriques et expérimentaux présents dans la littérature, ce qui confirme la sélection judicieuse des configurations de départ. Une seconde limitation par rapport aux géométries des structures étudiées implique les systèmes moléculaires. Dans ces systèmes, les chaînes latérales d'alkyles du rrP3HT sont retirées afin de simplifier les calculs. Cette simplification est toutefois justifiée, puisqu'elle introduit des erreurs de seulement 4 % sur la position des niveaux électroniques et de 2 % sur l'énergie des transitions électroniques.

Par la suite, la description des propriétés électroniques et optiques des systèmes à l'aide de la DFT et de la TDDFT requiert une approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. La fonctionnelle LDA est initialement sélectionnée afin d'optimiser la géométrie des systèmes organiques étudiés, puisque cette fonctionnelle décrit mieux les distances d'équilibre dans les empilements π et entre les chaînes d'alkyles que les fonctionnelles GGA. L'omission des interactions de van der Waals présentes dans les systèmes considérés est compensée par la surestimation de l'énergie de liaison des systèmes covalents faite par la fonctionnelle LDA. La limitation importante de la fonctionnelle LDA est que cette fonctionnelle sous-estime fortement la largeur de la bande interdite des systèmes. Cependant, puisque cette erreur est systématique, les variations de la structure électronique des systèmes étudiés en fonction des contraintes appliquées à ceux-ci sont valides. De plus, les calculs effectués à l'aide de la fonctionnelle hybride B3LYP, dont le comportement à longue portée est corrigé par la méthode développée par Casida et Salahub,[174] confirment les différentes conclusions tirées des calculs employant la fonctionnelle LDA. La correction du comportement asymptotique de la fonctionnelle d'échange-corrélation est nécessaire afin de remédier, en partie, à la sous-estimation de l'énergie des transitions électroniques π - π^* dans les polymères π -conjugués. La fonctionnelle B3LYP-CS00 a donc été sélectionnée afin de mieux tenir compte des interactions à longue portée causées par les effets excitoniques présents dans les polymères π -conjugués étudiés.

Finalement, la précision des résultats obtenus sur l'énergie des excitations électroniques dépend également de l'approximation faite du noyau d'échange-corrélation. En effet, l'approximation adiabatique effectuée impose un noyau d'échange-corrélation qui dépend uniquement de la densité

électronique quasi locale au moment présent. Cependant, comme mentionnée à la sous-section 3.3.4, une description plus précise des transitions électroniques ayant lieu entre des orbitales π à faible recouvrement spatial nécessite un noyau d'échange-corrélation qui dépend de la densité électronique en tous points de l'espace ainsi que des densités électroniques antérieures. Le noyau d'échange-corrélation dans l'approximation adiabatique mène toutefois à des résultats acceptables. En effet, ce noyau indépendant du temps correspond au noyau d'échange-corrélation exact pris à fréquence nulle, ce qui permet une description adéquate des excitations de basse fréquence. De plus, l'approximation adiabatique mène à des résultats acceptables à plus haute fréquence, puisque les excitations de haute fréquence impliquent des électrons de coeur provenant de régions à plus haute densité électronique et que la dépendance fréquentielle du noyau d'échange-corrélation exact diminue avec l'augmentation de la densité électronique.[167]

7.3 Perspectives

Une des prochaines étapes à effectuer est de s'affranchir le plus possible des limitations associées à l'approximation du noyau d'échange-corrélation. Une des approches possibles pour améliorer l'approximation du noyau d'échange-corrélation est de le construire en se basant sur la formulation de Bethe-Salpeter des problèmes à N -corps. De cette façon, des noyaux d'échange-corrélation statiques ou dynamiques corrigés à longue portée peuvent être formés afin de mieux représenter l'interaction électron-trou réduisant l'énergie d'excitation des excitons dans les polymères π -conjugués.[163]

Il serait aussi intéressant d'étudier le premier état triplet présent dans les hétérojonctions volumiques organiques ainsi que de caractériser l'influence de l'ordre et de la microstructure des systèmes sur cet état. Généralement, dans les cellules photovoltaïques organiques actuelles, les excitons triplets ne peuvent pas se dissocier en porteurs de charge libres, puisque leur niveau d'énergie est trop bas par rapport au niveau d'énergie des accepteurs utilisés. L'efficacité de conversion d'énergie des cellules photovoltaïques pourrait être améliorée si les excitons triplets pouvaient se dissocier aux interfaces donneur-accepteur. Les résultats préliminaires obtenus pour les hétérojonctions volumiques désordonnées montrent que dans le premier état triplet, la dernière fonction d'onde occupée est localisée à part presque égale sur les chaînes de rrP3HT et sur les molécules de C_{60} . Cette fonction d'onde, également observée par Kanai et Grossman,[221] mène à un transfert de charge partiel entre le rrP3HT et les molécules de C_{60} , ce qui pourrait permettre et faciliter la dissociation des excitons triplets dans ces systèmes. Cependant, cette fonction d'onde disparaît lorsque l'ordre dans les hétérojonctions volumiques augmente et que les interactions π - π entre les chaînes du rrP3HT apparaissent. L'exploitation des excitons triplet semble donc être possible uniquement lorsque ceux-ci se trouvent dans une région désordonnée des hétérojonctions volumiques.

Références

- [1] DOMAN, L. E., SMITH, K. A., MAYNE, L., STAUB, J., YUCEL, E., BARDEN, J., FAWZI, A., MARTIN, P., MELLISH, M., KEARNEY, D., KETTE, S., DOMAN, L., MURPHY, B., LARIVIERE, M., VINCENT, K., KAPILOW-COHEN, B. et LINDSTROM, P. (2009). *International Energy Outlook 2009*. U.S. Department of Energy, Washington.
- [2] KREBS, F. C. (2008). *Polymer Photovoltaic : A Practical Approach*. SPIE Press, Bellingham.
- [3] JAGER-WALDAU, A. (2007). Photovoltaics and renewable energies in Europe. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 11, 1414–1437.
- [4] KREBS, F. C., SPANGGARD, H., KJAR, T., BIANCARDI, M. et ALSTRUP, J. (2007). Large area plastic solar cell modules. *Materials Science en Engineering B*, 138, 106–111.
- [5] LARSEN, H. et SONDERBERG PETERSEN, L. (2006). *Renewable energy for power and transport*. Riso National Laboratory, Denmark.
- [6] ANANTHACHAR, V. (2007). Current and next generation solar cell market outlook. *Proceedings of ISES Solar World Congress 2007 : Solar Energy and Human Settlement*. Springer, 2951–2955.
- [7] STREETMAN, B. G. et BANERJEE, S. K. (2006). *Solid State Electronic Devices*, 6th édition. Prentice Hall.
- [8] GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y. et WARTA, W. (2009). Solar cell efficiency tables (Version 34). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 17, 320–326.
- [9] BRABEC, C. J. (2004). Organic photovoltaics : technology and market. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83, 273–292.
- [10] O'REGAN, B. et GRÄTZEL, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 737–740.
- [11] LLOYD, M. T., ANTHONY, J. E. et MALLIARAS, G. G. (2007). Photovoltaics from soluble small molecules solution. *Materials Today*, 10, 34–41.
- [12] MAYER, A. C., SCULLY, S. R., HARDIN, B. E., ROWELL, M. W. et MCGEHEE, M. D. (2007). Polymer-based solar cells. *Materials Today*, 10, 28–33.
- [13] SARICIFTCI, N. S., SMILOWITZ, L., HEEGER, A. J. et WUDL, F. (1992). Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science*, 258, 1474–1476.
- [14] SARICIFTCI, N. S. (2004). Plastic photovoltaic devices. *Materials Today*, 7, 36–40.
- [15] DENNLER, G., SCHARBER, M. C. et BRABEC, C. J. (2009). Polymer-Fullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Materials*, 21, 1323–1338.

- [16] LEWIS, N. S. (2007). Toward cost-effective solar energy use. *Science*, 315, 798–801.
- [17] GOLDEMBERG, J. et JOHANSSON, T. B., éditeurs (2004). *World Energy Assessment*. World Energy Concil.
- [18] HEEGER, A. (2001). Nobel Lecture : Semiconducting and metallic polymers : The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73, 681–700.
- [19] MACDIARMID, A. (2001). Nobel Lecture : "Synthetic metals" : A novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73, 701–712.
- [20] SHIRAKAWA, H. (2001). Nobel Lecture : The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73, 713–718.
- [21] NELSON, J. (2011). Polymer : fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*, 14, 462–470.
- [22] COAKLEY, K. M. et MCGEHEE, M. D. (2004). Conjugated Polymer Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials*, 16, 4533–4542.
- [23] FACCHETTI, A. (2007). Semiconductors for organic transistors. *Materials Today*, 10, 28–37.
- [24] HILL, I. G., KAHN, A., SOOS, Z. G. et PASCAL, R. A. J. (2000). Charge-separation energy in films of π -conjugated organic molecules. *Chemical Physics Letters*, 327, 181–188.
- [25] MORITA, S., ZAKHIDOV, A. A. et YOSHINO, K. (1992). Doping effect of buckminsterfullerene in conducting polymer : Change of absorption spectrum and quenching of luminescence. *Solid State Communications*, 82, 249–252.
- [26] BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S. et HUMMELEN, J. C. (2001). Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 11, 15–26.
- [27] HALLERMAN, M., HANEDER, S. et DA COMO, E. (2008). Charge-transfer states in conjugated polymer/fullerene blends : Below-gap weakly bound excitons for polymer photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 93, 053307.
- [28] MARCHIORI, C. et KOEHLER, M. (2010). Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces : A molecular study using density functional theory calculations. *Synthetic Metals*, 160, 643–650.
- [29] YU, G., GAO, J., HUMMELEN, J. et WUDL, F. (1995). Polymer Photovoltaic Cells : Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. *Science*, 270, 1789–1791.
- [30] SHAHEEN, S. E., BRABEC, C. J., SARICIFTCI, N. S., PADINGER, F., FROMHERZ, T. et HUMMELEN, J. C. (2001). 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells. *Applied Physics Letters*, 78, 841–843.
- [31] SIRRINGHAUS, H., BROWN, P. J., FRIEND, R. H., NIELSEN, M. M., BECHGAARD, K., LANGEVELD-VOSS, B. M. W., SPIERING, A. J. H., JANSSEN, R. A. J., MEIJER,

- E. W., HERWIG, P. et DE LEEUW, D. M. (1999). Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401, 685–688.
- [32] KIM, Y., COOK, S., TULADHAR, S. M., CHOULIS, S. A., NELSON, J., DURRANT, J. R., BRADLEY, D. D. C., GILES, M., MCCULLOCH, I., HA, C.-S. et REE, M. (2006). A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene : fullerene solar cells. *Nature Materials*, 5, 197–203.
- [33] BRABEC, C. J., HEENEY, M., MCCULLOCH, I. et NELSON, J. (2011). Influence of blend microstructure on bulk heterojunction organic photovoltaic performance. *Chemical Society Reviews*, 40, 1185–1199.
- [34] SCHARBER, M., MÜHLBACHER, D., KOPPE, M., DENK, P., WALDAUF, C., HEEGER, A. J. et BRABEC, C. J. (2006). Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells Towards 10 % Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials*, 18, 789–794.
- [35] BLOUIN, N., MICHAUD, A., GENDRON, D., WAKIM, S., BLAIR, E., NEAGU-PLESU, R., BELLETÈTE, M., DUROCHER, G., TAO, Y. et LECLERC, M. (2008). Toward a rational design of poly(2,7-carbazole) derivatives for solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 732–742.
- [36] LI, G., SHROTRIYA, V., HUANG, J., YAO, Y., MORIARTY, T., EMERY, K. et YANG, Y. (2005). High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature Materials*, 4, 864–868.
- [37] YANG, X., LOOS, J., VEENSTRA, S. C., VERHEES, W. J. H., WIENK, M. M., KROON, J. M., MICHELS, M. A. J. et JANSSEN, R. A. J. (2005). Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5, 579–583.
- [38] WANG, W., WU, H., YANG, C., LUO, C., ZHANG, Y., CHEN, J. et CAO, Y. (2007). High-efficiency polymer photovoltaic devices from regioregular-poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) and [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester processed with oleic acid surfactant. *Applied Physics Letters*, 90, 183512.
- [39] LEE, J. K., MA, W. L., BRABEC, C. J., YUEN, J., MOON, J. S., KIM, J. Y., LEE, K., BAZAN, G. C. et HEEGER, A. J. (2008). Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 130, 3619–3623.
- [40] PADINGER, F., RITTBERGER, R. et SARICIFTCI, N. (2003). Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 13, 85–88.
- [41] MIHAILETCHI, V. D., XIE, H., DE BOER, B., POPESCU, L. M., HUMMELEN, J. C., BLOM, P. W. M. et KOSTER, L. J. A. (2006). Origin of the enhanced performance in poly(3-hexylthiophene) : [6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester solar cells upon slow drying of the active layer. *Applied Physics Letters*, 89, 012107.

- [42] GREEN, M. A., EMERY, K., HISHIKAWA, Y. et WARTA, W. (2011). Solar cell efficiency tables (version 37). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 19, 84–92.
- [43] SALLEO, A., KLINE, R. J., DELONGCHAMP, D. M. et CHABINYC, M. L. (2010). Microstructural characterization and charge transport in thin films of conjugated polymers. *Advanced Materials*, 22, 3812–3838.
- [44] SALANECK, W. R., FRIEND, R. H. et BRÉDAS, J. L. (1999). Electronic Structure of Conjugated Polymers : Consequences of Electron-Lattice Coupling. *Physics Reports*, 319, 231–251.
- [45] BROWN, A. R., POMP, A., HART, C. M. et DE LEEUW, D. M. (1995). Logic gates made from polymer transistors and their use in ring oscillators. *Science*, 270, 972–974.
- [46] FRIEND, R. H., GYMER, R. W., HOLMES, A. B., BURROUGHES, J. H., MARKS, R. N., TALIANI, C., BRADLEY, D. D. C., SANTOS, D. A. D., BRÉDAS, J. L., LOGDLUND, M. et SALANECK, W. R. (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397, 121–128.
- [47] FACCHETTI, A. (2011). π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chemistry of Materials*, 23, 733–758.
- [48] SKOTHEIM, T. A. et REYNOLDS, J. R. (2007). *Conjugated Polymers : Theory, Synthesis, Properties, and Characterization*. CRC Press, Boca Raton, Fla.
- [49] HOEBEN, F. J. M., JONKHEIJM, P., MEIJER, E. W. et SCHENNING, A. P. H. J. (2005). About supramolecular assemblies of π -conjugated systems. *Chemical Reviews*, 105, 1491–1546.
- [50] SALLEO, A. (2007). Charge transport in polymeric transistors. *Materials Today*, 10, 38–45.
- [51] BRADLEY, D., FRIEND, R., LINDENBERGER, H. et ROTH, S. (1986). Infrared characterization of oriented poly(phenylene vinylene). *Polymer*, 27, 1709–1713.
- [52] CIMROVÁ, V., REMMERS, M., NEHER, D. et WEGNER, G. (1996). Polarized light emission from LEDs prepared by the Langmuir-Blodgett technique. *Advanced Materials*, 8, 146–149.
- [53] KNAAPILA, M., STEPANYAN, R., LYONS, B., TORKKELI, M. et MONKMAN, A. (2006). Towards General Guidelines for Aligned, Nanoscale Assemblies of Hairy-Rod Polyfluorene. *Advanced Functional Materials*, 16, 599–609.
- [54] IKKALA, O., KNAAPILA, M., RUOKOLAINEN, J., TORKKELI, M., SERIMAA, R., JOKELA, K., HORSBURGH, L., MONKMAN, A. et TEN BRINKE, G. (1999). Self-Organized Liquid Phase and Co-Crystallization of Rod-Like Polymers Hydrogen-Bonded to Amphiphilic Molecules. *Advanced Materials*, 11, 1206–1210.

- [55] KOREN, A. B., CURTIS, M. D. et KAMPF, J. W. (2000). Crystal Engineering of Conjugated Oligomers and the Spectral Signature of π Stacking in Conjugated Oligomers and Polymers. *Chemistry of Materials*, 12, 1519–1522.
- [56] KOREN, A. B., CURTIS, M. D., FRANCIS, A. H. et KAMPF, J. W. (2003). Intermolecular interactions in π -stacked conjugated molecules. Synthesis, structure, and spectral characterization of alkyl bithiazole oligomers. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 5040–5050.
- [57] BRINKMANN, M. et RANNOU, P. (2007). Effect of Molecular Weight on the Structure and Morphology of Oriented Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Grown by Directional Epitaxial Solidification. *Advanced Functional Materials*, 17, 101–108.
- [58] MEILLE, S. V., ROMITA, V., CARONNA, T., LOVINGER, A. J., CATELLANI, M. et BELOBRZECKAJA, L. (1997). Influence of Molecular Weight and Regioregularity on the Polymorphic Behavior of Poly(3-decylthiophenes). *Macromolecules*, 30, 7898–7905.
- [59] KNAAPILA, M., LYONS, B. P., HASE, T. P. A., PEARSON, C., PETTY, M. C., BOUCHENOIRE, L., THOMPSON, P., SERIMAA, R., TORKKELI, M. et MONKMAN, A. P. (2005). Influence of Molecular Weight on the Surface Morphology of Aligned, Branched Side-Chain Polyfluorene. *Advanced Functional Materials*, 15, 1517–1522.
- [60] BRINKMANN, M. et RANNOU, P. (2009). Molecular Weight Dependence of Chain Packing and Semicrystalline Structure in Oriented Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Revealed by High-Resolution Transmission Electron Microscopy. *Macromolecules*, 42, 1125–1130.
- [61] NGUYEN, T.-Q., MARTINI, I. B., LIU, J. et SCHWARTZ, B. J. (2000). Controlling Inter-chain Interactions in Conjugated Polymers : The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104, 237–255.
- [62] PAYERNE, R., BRUN, M., RANNOU, P., BAPTIST, R. et GREVIN, B. (2004). STM studies of poly(3-alkylthiophene)s : model systems for plastic electronics. *Synthetic Metals*, 146, 311–315.
- [63] KLINE, R. J. et MCGEHEE, M. D. (2006). Morphology and Charge Transport in Conjugated Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews*, 46, 27–45.
- [64] ELSENBAUMER, R. L., JEN, K. Y. et OBOODI, R. (1986). Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synth. Met.*, 15, 169–174.
- [65] HOTTA, S., RUGHOPUTH, S. D. D. V., HEEGER, A. J. et WUDL, F. (1987). Spectroscopic studies of soluble poly(3-alkylthienylenes). *Macromolecules*, 20, 212–215.
- [66] MCCULLOUGH, R. D., TRISTRAM-NAGLE, S., WILLIAMS, S. P., LOWE, R. D. et JAYARAMAN, M. (1993). Self-orienting Head-to-Tail Poly(3-alkylthiophenes) : New In-

- sights on Structure-Property Relationships in Conducting Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 115, 4910–4911.
- [67] PROSA, T. J., WINOKUR, M. J. et MCCULLOUGH, R. D. (1996). Evidence of a Novel Side Chain Structure in Regioregular Poly(3-alkylthiophenes). *Macromolecules*, 29, 3654–3656.
- [68] MCCULLOUGH, R. D. (1998). The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Advanced Materials*, 10, 93–116.
- [69] DELONGCHAMP, D. M., VOGEL, B. M., JUNG, Y., GURAU, M. C., RICHTER, C. A., KIRILLOV, O. A., OBRZUT, J., FISCHER, D. A., SAMBASIVAN, S., RICHTER, L. J. et LIN, E. K. (2005). Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials*, 17, 5610–5612.
- [70] SURIN, M., LECLÈRE, P., LAZZARONI, R., YUEN, J. D., WANG, G., MOSES, D., HEEGER, A. J., CHO, S. et LEE, K. (2006). Relationship between the microscopic morphology and the charge transport properties in poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors. *Journal of Applied Physics*, 100, 033712.
- [71] KLINE, R. J., MCGEHEE, M. D., KADNIKOVA, E. N., LIU, J., FRÉCHET, J. M. J. et TONEY, M. F. (2005). Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules*, 38, 3312–3319.
- [72] KLINE, R., MCGEHEE, M., KADNIKOVA, E., LIU, J. et FRÉCHET, J. (2003). Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials*, 15, 1519–1522.
- [73] PROSA, T. J., WINOKUR, M. J., MOULTON, J., SMITH, P. et HEEGER, A. J. (1992). X-ray structural studies of poly(3-alkylthiophenes) : an example of an inverse comb. *Macromolecules*, 25, 4364–4372.
- [74] TASHIRO, K., KOBAYASHI, M., KAWAI, T. et YOSHINO, K. (1997). Crystal structural change in poly(3-alkyl thiophene)s induced by iodine doping as studied by an organized combination of X-ray diffraction, infrared/Raman spectroscopy and computer simulation techniques. *Polymer*, 38, 2867–2879.
- [75] NORTHRUP, J. (2007). Atomic and electronic structure of polymer organic semiconductors : P3HT, PQT, and PBTTT. *Physical Review B*, 76, 245202.
- [76] MOLITON, A. (2006). *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. Springer, New York.
- [77] BRÉDAS, J. L. (1981). A nonempirical effective Hamiltonian technique for polymers : Application to polyacetylene and polydiacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, 75, 255–267.
- [78] RONCALI, J. (1997). Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems. *Chemical Reviews*, 97, 173–206.
- [79] JOHANSSON, E. et LARSSON, S. (2004). Electronic structure and mechanism for conductivity in thiophene oligomers and regioregular polymer. *Synthetic Metals*, 144, 183–191.

- [80] BRÉDAS, J. L., NORTON, J. E., CORNIL, J. et COROPCEANU, V. (2009). Molecular understanding of organic solar cells : the challenges. *Accounts of chemical research*, 42, 1691–1699.
- [81] SEFEROS, D. S., TRAMMELL, S. A., BAZAN, G. C. et KUSHMERICK, J. G. (2005). Probing π -coupling in molecular junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102, 8821–8825.
- [82] TERADA, Y., SHIGEKAWA, H., SUWA, Y., HEIKE, S., FUJIMORI, M. et HASHIZUME, T. (2006). Electronic Structures of Individual Poly(3-hexylthiophene) Nanowires on Hydrogen-Terminated Si(100) Surfaces. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45, 1956–1961.
- [83] WU, C., NILSSON, J., INGANÄS, O., SALANECK, W., ÖSTERHOLM, J.-E. et BRÉDAS, J. (1987). Electronic structure of polythiophene. *Synthetic Metals*, 21, 197–202.
- [84] BROCKS, G. (1996). Density Functional Study of Polythiophene Derivatives. *J. Phys. Chem.*, 100, 17327–17333.
- [85] ASADUZZAMAN, A. M., SCHMIDT-D'ALOISIO, K., DONG, Y. et SPRINGBORG, M. (2005). Properties of polythiophene and related conjugated polymers : a density-functional study. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 7, 2714–22.
- [86] HOFFMANN, R. (1987). How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition*, 26, 846–878.
- [87] AL-IBRAHIM, M. (2004). Flexible large area polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene)/fullerene. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 85, 13–20.
- [88] IRWIN, M. D., BUCHHOLZ, D. B., HAINS, A. W., CHANG, R. P. H. et MARKS, T. J. (2008). p-Type semiconducting nickel oxide as an efficiency-enhancing anode interfacial layer in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 2783–2787.
- [89] THOMPSON, B. C. et FRÉCHET, J. M. J. (2008). Polymer-Fullerene Composite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 47, 58–77.
- [90] VELDMAN, D., MESKERS, S. C. J. et JANSSEN, R. A. J. (2009). The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends : Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 19, 1939–1948.
- [91] BELJONNE, D., CORNIL, J. R., SIRRINGHAUS, H., BROWN, P. J., SHKUNOV, M., FRIEND, R. H. et BRÉDAS, J.-L. (2001). Optical Signature of Delocalized Polarons in Conjugated Polymers. *Advanced Functional Materials*, 11, 229–234.
- [92] DARLING, S. B. (2008). Isolating the effect of torsional defects on mobility and band gap in conjugated polymers. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 8891–8895.

- [93] DEIBEL, C. et DYAKONOV, V. (2010). Polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells. *Reports on Progress in Physics*, 73, 096401.
- [94] HOPPE, H., ARNOLD, N., SARICIFTCI, N. et MEISSNER, D. (2003). Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 80, 105–113.
- [95] LIOUDAKIS, E., OTHONOS, A., ALEXANDROU, I. et HAYASHI, Y. (2007). Optical properties of conjugated poly(3-hexylthiophene)/[6,6]-phenylC₆₁-butyric acid methyl ester composites. *Journal of Applied Physics*, 102, 083104.
- [96] KERSTING, R., LEMMER, U., DEUSSEN, M., BAKKER, H., MAHRT, R., KURZ, H., ARKHIPOV, V., BÄSSLER, H. et GÖBEL, E. (1994). Ultrafast Field-Induced Dissociation of Excitons in Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*, 73, 1440–1443.
- [97] FESSER, K., BISHOP, A. R. et CAMPBELL, D. K. (1983). Optical absorption from polarons in a model of polyacetylene. *Physical Review*, 27, 4804–4825.
- [98] KOROVIYANKO, O., ÖSTERBACKA, R., JIANG, X., VARDENY, Z. et JANSSEN, R. (2001). Photoexcitation dynamics in regioregular and regiorandom polythiophene films. *Physical Review B*, 64, 1–6.
- [99] BEENKEN, W. J. D. (2009). Excitons in conjugated polymers : Do we need a paradigm change ? *Physica Status Solidi A*, 2756, 2750–2756.
- [100] ÖSTERBACKA, R., AN, C. P., JIANG, X. M. et VARDENY, Z. V. (2000). Two-Dimensional Electronic Excitations in Self-Assembled Conjugated Polymer Nanocrystals. *Science*, 287, 839–842.
- [101] HARRIS, D. C. et BERTOLUCCI, M. D. (1989). *Symmetry and spectroscopy : an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Dover Publications, New York.
- [102] BROWN, P., THOMAS, D., KÖHLER, A., WILSON, J., KIM, J.-S., RAMSDALE, C., SIRRINGHAUS, H. et FRIEND, R. (2003). Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B*, 67, 1–16.
- [103] LOUARN, G., TRZNADEL, M., BUISSON, J. P., LASKA, J., PRON, A., LAPKOWSKI, M. et LEFRANT, S. (1996). Raman Spectroscopic Studies of Regioregular Poly(3-alkylthiophenes). *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 12532–12539.
- [104] CLARK, J., SILVA, C., FRIEND, R. et SPANO, F. C. (2007). Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors : Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters*, 98, 1–4.
- [105] BELJONNE, D., CORNIL, J., SILBEY, R., MILLIÉ, P. et BRÉDAS, J. L. (2000). Interchain interactions in conjugated materials : The exciton model versus the supermolecular approach. *The Journal of Chemical Physics*, 112, 4749–4758.

- [106] WESTENHOFF, S., ABRUSCI, A., FEAST, W., HENZE, O., KILBINGER, A., SCHENNING, A. et SILVA, C. (2006). Supramolecular Electronic Coupling in Chiral Oligothiophene Nanostructures. *Advanced Materials*, 18, 1281–1285.
- [107] MESKERS, S. C. J., JANSSEN, R. A. J., HAVERKORT, J. E. M. et WOLTER, J. H. (2000). Relaxation of photo-excitations in films of oligo- and poly-(para-phenylene vinylene) derivatives. *Chemical Physics*, 260, 415–439.
- [108] SPANO, F. C. (2005). Modeling disorder in polymer aggregates : the optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *The Journal of Chemical Physics*, 122, 234701.
- [109] SPANO, F. C., CLARK, J., SILVA, C. et FRIEND, R. H. (2009). Determining exciton coherence from the photoluminescence spectral line shape in poly(3-hexylthiophene) thin films. *Journal of Chemical Physics*, 130, 074904.
- [110] HALLS, J. J. M., PICHLER, K., FRIEND, R. H., MORATTI, S. C. et HOLMES, A. B. (1996). Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C₆₀ heterojunction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 68, 3120–3122.
- [111] SCULLY, S. R. et MCGEHEE, M. D. (2006). Effects of optical interference and energy transfer on exciton diffusion length measurements in organic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 100, 034907.
- [112] LÜER, L. (2004). Oxygen-induced quenching of photoexcited states in polythiophene films. *Organic Electronics*, 5, 83–89.
- [113] KÖHLER, A. et BELJONNE, D. (2004). The Singlet-Triplet Exchange Energy in Conjugated Polymers. *Advanced Functional Materials*, 14, 11–18.
- [114] BELJONNE, D., SHUAI, Z., POURTOIS, G. et BREDAS, J. L. (2001). Spin-Orbit Coupling and Intersystem Crossing in Conjugated Polymers : A Configuration Interaction Description. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105, 3899–3907.
- [115] GUO, J., OHKITA, H., BENTEN, H. et ITO, S. (2009). Near-IR femtosecond transient absorption spectroscopy of ultrafast polaron and triplet exciton formation in polythiophene films with different regioregularities. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 16869–16880.
- [116] JIANG, X. M., ÖSTERBACKA, R., KOROVYANKO, O., AN, C. P., HOROVITZ, B., JANSSEN, R. A. J. et VARDENY, Z. V. (2002). Spectroscopic Studies of Photoexcitations in Regioregular and Regiorandom Polythiophene Films. *Advanced Functional Materials*, 12, 587–597.
- [117] FONASH, S. J. (2010). *Solar Cell Device Physics*, seconde édition. Academic Press, Burlington, MA.
- [118] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2012). Standard G173-03.

- [119] SHOCKLEY, W. et QUEISSER, H. J. (1961). Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics*, 32, 510–519.
- [120] HOPPE, H. et SARICIFTCI, N. S. (2004). Organic solar cells : An overview. *Journal of the Materials Research Society*, 19, 1924–1945.
- [121] CHAMBERLAIN, G. (1983). Organic solar cells : A review. *Solar Cells*, 8, 47–83.
- [122] TANG, C. W. (1986). Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48, 183–185.
- [123] BRÉDAS, J.-L., BELJONNE, D., COROPCEANU, V. et CORNIL, J. (2004). Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers : A Molecular Picture. *Chemical Reviews*, 104, 4971–5003.
- [124] ISHII, H., SUGIYAMA, K., ITO, E. et SEKI, K. (1999). Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. *Advanced Materials*, 11, 605–625.
- [125] GE, Y. et WHITTEN, J. E. (2007). Energy level alignment between sexithiophene and buckminsterfullerene films. *Chemical Physics Letters*, 448, 65–69.
- [126] AVILOV, I., GESKIN, V. et CORNIL, J. (2009). Quantum-Chemical Characterization of the Origin of Dipole Formation at Molecular Organic/Organic Interfaces. *Advanced Functional Materials*, 19, 624–633.
- [127] LINARES, M., BELJONNE, D., CORNIL, J., LANCASTER, K., BRÉDAS, J.-L., VERLAACK, S., MITYASHIN, A., HEREMANS, P., FUCHS, A., LENNARTZ, C., IDÉ, J., MÉREAU, R., AUREL, P., DUCASSE, L. et CASTET, F. (2010). On the Interface Dipole at the Pentacene-Fullerene Heterojunction : A Theoretical Study. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 3215–3224.
- [128] VERLAACK, S., BELJONNE, D., CHEYNS, D., ROLIN, C., LINARES, M., CASTET, F., CORNIL, J. et HEREMANS, P. (2009). Electronic Structure and Geminate Pair Energetics at Organic – Organic Interfaces : The Case of Pentacene / C₆₀ Heterojunctions. *Advanced Functional Materials*, 19, 3809–3814.
- [129] HEIMEL, G., SALZMANN, I., DUHM, S., RABE, J. P. et KOCH, N. (2009). Intrinsic Surface Dipoles Control the Energy Levels of Conjugated Polymers. *Advanced Functional Materials*, 19, 3874–3879.
- [130] ARKHIPOV, V. I., HEREMANS, P. et BÄSSLER, H. (2003). Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor? *Applied Physics Letters*, 82, 4605–4607.
- [131] NOGUEIRA, A. F., MONTANARI, I., NELSON, J., DURRANT, J. R., WINDER, C., SARICIFTCI, N. S. et BRABEC, C. (2003). Charge Recombination in Conjugated Poly-

- mer/Fullerene Blended Films Studied by Transient Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1567–1573.
- [132] BAUMANN, A., LORRMANN, J., DEIBEL, C. et DYAKONOV, V. (2008). Bipolar charge transport in poly(3-hexyl thiophene)/methanofullerene blends : A ratio dependent study. *Applied Physics Letters*, 93, 252104.
- [133] MANDOC, M. M., KOSTER, L. J. A. et BLOM, P. W. M. (2007). Optimum charge carrier mobility in organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 90, 133504.
- [134] CHEN, L.-M., HONG, Z., LI, G. et YANG, Y. (2009). Recent Progress in Polymer Solar Cells : Manipulation of Polymer : Fullerene Morphology and the Formation of Efficient Inverted Polymer Solar Cells. *Advanced Materials*, 21, 1434–1449.
- [135] ERB, T., ZHOKHAVETS, U., GOBSCH, G., RALEVA, S., STÜHN, B., SCHILINSKY, P., WALDAUF, C. et BRABEC, C. J. (2005). Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 15, 1193–1196.
- [136] BRABEC, C. J., SHAHEEN, S. E., FROMHERZ, T., PADINGER, F., HUMMELENC, J. C., DHANABALAN, A., JANSSEND, R. A. J. et SARICIFTCI, N. S. (2001). Organic photovoltaic devices produced from conjugated polymer / methanofullerene bulk heterojunctions. *Synthetic Metals*, 121, 1517–1520.
- [137] PARK, S. H., ROY, A., BEAUPRÉ, S., CHO, S., COATES, N., MOON, J. S., MOSES, D., LECLERC, M., LEE, K. et HEEGER, A. J. (2009). Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3, 297–302.
- [138] SCHILINSKY, P., ASAWAPIROM, U., SCHERF, U., BIELE, M. et BRABEC, C. J. (2005). Influence of the Molecular Weight of Poly(3-hexylthiophene) on the Performance of Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 17, 2175–2180.
- [139] BALLANTYNE, A. M., CHEN, L., DANE, J., HAMMANT, T., BRAUN, F. M., HEENEY, M., DUFFY, W., MCCULLOCH, I., BRADLEY, D. D. C. et NELSON, J. (2008). The Effect of Poly(3-hexylthiophene) Molecular Weight on Charge Transport and the Performance of Polymer : Fullerene Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 18, 2373–2380.
- [140] URIEN, M., VIGNAU, L., CLOUTET, E., CUENDIAS, A. D., WANTZ, G., CRAMAIL, H., HIRSCH, L. et PARNEIX, J.-P. (2008). Effect of the regioregularity of poly (3-hexylthiophene) on the performances of organic photovoltaic devices. *Polymer International*, 57, 764–769.
- [141] CHEN, D., NAKAHARA, A., WEI, D., NORDLUND, D. et RUSSELL, T. P. (2011). P3HT/PCBM bulk heterojunction organic photovoltaics : correlating efficiency and morphology. *Nano Letters*, 11, 561–567.

- [142] MARTENS, T., D'HAEN, J., MUNTERS, T., BEELEN, Z., GORIS, L., MANCA, J., D'OLIESLAEGER, M., VANDERZANDE, D., DE SCHEPPER, L. et ANDRIESEN, R. (2003). Disclosure of the nanostructure of MDMO-PPV : PCBM bulk hetero-junction organic solar cells by a combination of SPM and TEM. *Synthetic Metals*, 138, 243–247.
- [143] PEET, J., KIM, J. Y., COATES, N. E., MA, W. L., MOSES, D., HEEGER, A. J. et BAZAN, G. C. (2007). Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nature Materials*, 6, 497–500.
- [144] JIN, H., HOU, Y., MENG, X., LI, Y., SHI, Q. et TENG, F. (2007). Enhanced photovoltaic properties of polymer-fullerene bulk heterojunction solar cells by thermal annealing. *Solid State Communications*, 142, 181–184.
- [145] REYES-REYES, M., KIM, K., DEWALD, J., LÓPEZ-SANDOVAL, R., AVADHANULA, A., CURRAN, S. et CARROLL, D. L. (2005). Meso-structure formation for enhanced organic photovoltaic cells. *Organic Letters*, 7, 5749–52.
- [146] CHIRVASE, D., PARISI, J., HUMMELEN, J. C. et DYAKONOV, V. (2004). Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology*, 15, 1317–1323.
- [147] MIHAILETCHI, V. D., XIE, H., DE BOER, B., KOSTER, L. J. A. et BLOM, P. W. M. (2006). Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly (3-hexylthiophene) : Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials*, 16, 699–708.
- [148] GERMACK, D. S., CHAN, C. K., HAMADANI, B. H., RICHTER, L. J., FISCHER, D. A., GUNDLACH, D. J. et DELONGCHAMP, D. M. (2009). Substrate-dependent interface composition and charge transport in films for organic photovoltaics. *Applied Physics Letters*, 94, 233303.
- [149] HOHENBERG, P. et KOHN, W. (1964). Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136, 864–871.
- [150] LEVY, M. (1979). Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 76, 6062–6065.
- [151] LIEB, E. H. (1983). Density functionals for coulomb systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, 24, 243–277.
- [152] KOHN, W. et SHAM, L. (1965). Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review A*, 140, 1133–1138.
- [153] ARFKEN, G. (1985). *Mathematical Methods for Physicists*, troisième édition. Academic Press, San Diego, CA.
- [154] MARTIN, R. M. (2004). *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge University Press, Cambridge.

- [155] CEPERLEY, D. M. et ALDER, B. J. (1980). Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, 45, 566–569.
- [156] PERDEW, J. P. et ZUNGER, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23, 5048–5079.
- [157] SVENDSEN, P. et VON BARTH U (1996). Gradient expansion of the exchange energy from second-order density response theory. *Physical Review B*, 54, 17402–17413.
- [158] BECKE, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38, 3098–3100.
- [159] PERDEW, J. P. et WANG, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45, 13244–13249.
- [160] PERDEW, J. P., BURKE, K. et ERNZERHOF, M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865–3868.
- [161] BECKE, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics*, 98, 5648–5652.
- [162] RUNGE, E. et GROSS, E. K. U. (1984). Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. *Physical Review Letters*, 52, 997–1000.
- [163] MARQUES, M. A. L., ULLRICH, C. A., NOGUEIRA, F., RUBIO, A., BURKE, K. et GROSS, E. K. (2006). *Time-dependent density functional theory*. Springer, Berlin.
- [164] GROSS, E. K. U. et KOHN, W. (1985). Local density-functional theory of frequency-dependent linear response. *Physical Review Letters*, 55, 2850–2852.
- [165] SEMINARIO, J. M. (1996). *Recent Developments and Application of Modern Density Functional Theory*. Elsevier, Amsterdam.
- [166] CASIDA, M. E., JAMORSKI, C., CASIDA, K. C. et SALAHUB, D. R. (1998). Molecular excitation energies to high-lying bound states from time-dependent density-functional response theory : Characterization and correction of the time-dependent local density approximation ionization threshold. *Journal of Chemical Physics*, 108, 4439–4449.
- [167] FIOLHAIS, C., NOGUEIRA, F. et MARQUES, M. (2003). *A Primer in Density Functional Theory*. New York.
- [168] DREUW, A. et HEAD-GORDON, M. (2004). Failure of time-dependent density functional theory for long-range charge-transfer excited states : the zincbacteriochlorin-bacteriochlorin and bacteriochlorophyll-spheroidene complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 4007–4016.
- [169] DREUW, A. et HEAD-GORDON, M. (2005). Single-reference ab initio methods for the calculation of excited states of large molecules. *Chemical Reviews*, 105, 4009–4037.

- [170] ANDZELM, J., RINDERSPACHER, B. C., RAWLETT, A., DOUGHERTY, J., BAER, R. et GOVIND, N. (2009). Performance of DFT Methods in the Calculation of Optical Spectra of TCF-Chromophores. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5, 2835–2846.
- [171] GRIMME, S. et PARAC, M. (2003). Substantial errors from time-dependent density functional theory for the calculation of excited states of large π systems. *ChemPhysChem*, 4, 292–295.
- [172] SOBOLEWSKI, A. L. et DOMCKE, W. (2003). Ab initio study of the excited-state coupled electron-proton-transfer process in the 2-aminopyridine dimer. *Chemical Physics*, 294, 73–83.
- [173] DIERKSEN, M. et GRIMME, S. (2004). The Vibronic Structure of Electronic Absorption Spectra of Large Molecules : A Time-Dependent Density Functional Study on the Influence of "Exact" Hartree-Fock Exchange. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108, 10225–10237.
- [174] CASIDA, M. E. et SALAHUB, D. R. (2000). Asymptotic correction approach to improving approximate exchange-correlation potentials : Time-dependent density-functional theory calculations of molecular excitation spectra. *The Journal of Chemical Physics*, 113, 8918–8935.
- [175] YANAI, T., TEW, D. P. et HANDY, N. C. (2004). A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters*, 393, 51–57.
- [176] CHIBA, M., TSUNEDA, T. et HIRAO, K. (2006). Excited state geometry optimizations by analytical energy gradient of long-range corrected time-dependent density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 124, 144106.
- [177] MCWEENY, R. (1950). Gaussian approximations to wave functions. *Nature*, 166, 21–22.
- [178] SLATER, J. (1930). Atomic Shielding Constants. *Physical Review*, 36, 57–64.
- [179] HAMANN, D., SCHLÜTER, M. et CHIANG, C. (1979). Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43, 1494–1497.
- [180] LEVINE, I. (2000). *Quantum chemistry*, cinquième édition. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- [181] FOURNIER, R., ANDZELM, J. et SALAHUB, D. (1989). Analytical gradient of the linear combination of Gaussian-type orbitals-local spin density energy. *Journal of Chemical Physics*, 90, 6371–6377.
- [182] POPLE, J. A., GILL, P. M. et JOHNSON, B. G. (1992). Kohn-Sham density-functional theory within a finite basis set. *Chemical Physics Letters*, 199, 557–560.
- [183] ULLRICH, C. (2012). *Time-Dependent Density-Functional Theory : Concepts and Applications*. Oxford University Press, Oxford.
- [184] SOLER, J. M., ARTACHO, E., GALE, J., GARCÍA, A., JUNQUERA, J., ORDEJÓN, P. et SÁNCHEZ-PORTAL, D. (2002). The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14, 2745–2779.

- [185] VALIEV, M., BYLASKA, E., GOVIND, N., KOWALSKI, K., STRAATSMA, T., VAN DAM, H., WANG, D., NIEPLOCHA, J., APRA, E., WINDUS, T. et DE JONG, W. (2010). NW-Chem : A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181, 1477–1489.
- [186] LEE, J. K., WANG, Y.-M., CHO, S., WUDL, F. et HEEGER, A. J. (2009). New approach for forming bulk-heterojunction solar cells comprising a π -conjugated polymer and C₆₀. *Organic Electronics*, 10, 1223–1227.
- [187] HASEGAWA, M. et NISHIDATE, K. (2004). Semiempirical approach to the energetics of interlayer binding in graphite. *Physical Review B*, 70, 205431.
- [188] BARRERA, G. D., PARKER, S. F., RAMIREZ-CUESTA, A. J. et MITCHELL, P. C. H. (2006). The Vibrational Spectrum and Ultimate Modulus of Polyethylene. *Macromolecules*, 39, 2683–2690.
- [189] TROULLIER, N. et MARTINS, J. (1991). Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43, 1993–2006.
- [190] ASHCROFT, N. W. et MERMIN, N. D. (1976). *Solid state physics*. Saunders College, San Diego, CA.
- [191] MONKHORST, H. J. et PACK, J. D. (1976). Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13, 5188–5192.
- [192] BAZARAA, M. S., SHERALI, H. D. et SHETTY, C. M. (2006). *Nonlinear Programming : Theory and Algorithms*, troisième édition. Wiley, Hoboken, NJ.
- [193] BRINKMANN, M. (2011). Structure and morphology control in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 49, 1218–1233.
- [194] ONIDA, G., REINING, L. et RUBIO, A. (2002). Electronic excitations : density-functional versus many-body Green’s-function approaches. *Reviews of Modern Physics*, 74, 601–659.
- [195] TRETIK, S., IGUMENSHCHEV, K. et CHERNYAK, V. (2005). Exciton sizes of conducting polymers predicted by time-dependent density functional theory. *Physical Review B*, 71, 3–6.
- [196] DKHISSI, A. (2011). Excitons in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 161, 1441–1443.
- [197] SALZNER, U. (2010). Modeling photoelectron spectra of conjugated oligomers with time-dependent density functional theory. *The journal of physical chemistry A*, 114, 10997–1007.
- [198] IGUMENSHCHEV, K. I., TRETIK, S. et CHERNYAK, V. Y. (2007). Excitonic effects in a time-dependent density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, 127, 114902.
- [199] VAN LEEUWEN, R. et BAERENDS, E. (1994). Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 49, 2421–2431.

- [200] MITSUMOTO, R., ARAKI, T., ITO, E., OUCHI, Y., SEKI, K., KIKUCHI, K., ACHIBA, Y., KUROSAKI, H., SONODA, T., KOBAYASHI, H., BOLTALINA, O. V., PAVLOVICH, V. K., SIDOROV, L. N., HATTORI, Y., LIU, N., YAJIMA, S., KAWASAKI, S., OKINO, F. et TOUHARA, H. (1998). Electronic Structures and Chemical Bonding of Fluorinated Fullerenes Studied by NEXAFS, UPS, and Vacuum-UV Absorption Spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry A*, 102, 552–560.
- [201] MUTOLO, K. L., MAYO, E. I., RAND, B. P., FORREST, S. R. et THOMPSON, M. E. (2006). Enhanced Open-Circuit Voltage in Subphthalocyanine/C₆₀ Organic Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 8108–8109.
- [202] TASHIRO, K., TANAKA, I., OOHARA, T. et NIIMURA, N. (2004). Extraction of Hydrogen-Atom Positions in Polyethylene Crystal Lattice from Wide-Angle Neutron Diffraction Data Collected by a Two-Dimensional Imaging Plate System : Comparison with the X-ray and Electron Diffraction Results. *Macromolecules*, 37, 4109–4117.
- [203] KAYUNKID, N., UTTIYA, S. et BRINKMANN, M. (2010). Structural Model of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Obtained by Electron Diffraction Analysis. *Macromolecules*, 43, 4961–4967.
- [204] HOFFMANN, R., JANIAK, C. et KOLLMAR, C. (1991). A chemical approach to the orbitals of organic polymers. *Macromolecules*, 24, 3725–3746.
- [205] DAG, S. et WANG, L.-W. (2010). Packing structure of poly(3-hexylthiophene) crystal : ab initio and molecular dynamics studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114, 5997–6000.
- [206] TSUZUKI, S., HONDA, K. et AZUMI, R. (2002). Model chemistry calculations of thiophene dimer interactions : origin of π -stacking. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12200–12209.
- [207] XIE, W., SUN, Y., ZHANG, S. et NORTHRUP, J. (2011). Structure and sources of disorder in poly(3-hexylthiophene) crystals investigated by density functional calculations with van der Waals interactions. *Physical Review B*, 83, 1–6.
- [208] BUSSI, G., RUINI, A., MOLINARI, E., CALDAS, M. J., PUSCHNIG, P. et AMBROSCH-DRAHL, C. (2002). Interchain interaction and Davydov splitting in polythiophene crystals : An ab initio approach. *Applied Physics Letters*, 80, 4118–4120.
- [209] FABIANO, E., SALA, F. D., CINGOLANI, R., WEIMER, M. et GÖRLING, A. (2005). Theoretical study of singlet and triplet excitation energies in oligothiophenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 109, 3078–3085.
- [210] DELLA SALA, F., HEINZE, H. et GÖRLING, A. (2001). Excitation energies of terthiophene and its dioxide derivative : a first-principles study. *Chemical Physics Letters*, 339, 343–350.

- [211] SHROTRIYA, V., OUYANG, J., TSENG, R. J., LI, G. et YANG, Y. (2005). Absorption spectra modification in poly(3-hexylthiophene) : methanofullerene blend thin films. *Chemical Physics Letters*, 411, 138–143.
- [212] BRÉDAS, J. L., BELJONNE, D., CORNIL, J., CALBERT, J., SHUAI, Z. et SILBEY, R. (2001). Electronic structure of π -conjugated oligomers and polymers : a quantum-chemical approach to transport properties. *Synthetic Metals*, 125, 107–116.
- [213] CHOULIS, S. A., KIM, Y., NELSON, J., BRADLEY, D. D. C., GILES, M., SHKUNOV, M. et MCCULLOCH, I. (2004). High ambipolar and balanced carrier mobility in regioregular poly(3-hexylthiophene). *Applied Physics Letters*, 85, 3890.
- [214] ROCHEFORT, A., MARTEL, R. et AVOURIS, P. (2002). Electrical Switching in π -Resonant 1D Intermolecular Channels. *Nano Letters*, 2, 877–880.
- [215] LIU, C.-Y. et BARD, A. J. (2002). Pressure-induced insulator conductor transition in a photoconducting organic liquid-crystal film. *Nature*, 418, 162–164.
- [216] GENG, W. T., ODA, M., NARA, J., KONDO, H. et OHNO, T. (2008). Electron transport in a π -stacking molecular chain. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 2795–800.
- [217] ROCHEFORT, A. et BOYER, P. (2006). Tailoring electronic and charge transport properties of molecular π -stacked heterojunctions. *Applied Physics Letters*, 89, 092115.
- [218] ROCHEFORT, A., BOYER, P. et NACER, B. (2007). Resonant tunneling transport in highly organized oligoacene assemblies. *Organic Electronics*, 8, 1–7.
- [219] WANG, X.-S. et FENG, X.-Q. (2002). Effects of thickness on mechanical properties of conducting polythiophene films. *Journal of Materials Science Letters*, 21, 715 – 717.
- [220] BO, F. (1997). Relationship between the structure of C₆₀ and its lubricity : A review. *Lubrication Science*, 9, 181–193.
- [221] KANAI, Y. et GROSSMAN, J. C. (2007). Insights on interfacial charge transfer across P3HT/fullerene photovoltaic heterojunction from Ab initio calculations. *Nano Letters*, 7, 1967–1972.
- [222] STEPHENS, P. W., MIHALY, L., LEE, P. L., WHETTEN, R. L., HUANG, S.-M., KANER, R., DEIDERICH, F. et HOLCZER, K. (1991). Structure of single-phase superconducting K₃C₆₀. *Nature*, 351, 632–634.
- [223] GUAN, Z.-L., KIM, J. B., WANG, H., JAYE, C., FISCHER, D. A., LOO, Y.-L. et KAHN, A. (2010). Direct determination of the electronic structure of the poly(3-hexylthiophene) : phenyl-[6,6]-C₆₁ butyric acid methyl ester blend. *Organic Electronics*, 11, 1779–1785.
- [224] MAUER, B. R. et KASTLER, M. (2010). The Impact of Polymer Regioregularity on Charge Transport and Efficiency of P3HT : PCBM Photovoltaic Devices. *Advanced Functional Materials*, 20, 2085–2092.

- [225] MAILLARD, A. et ROCHEFORT, A. (2009). Structural and electronic properties of poly(3-hexylthiophene) π -stacked crystals. *Physical Review B*, 79, 115207.
- [226] MAILLARD, A. et ROCHEFORT, A. (2010). Band alignment engineering in organized rrP3HT/C₆₀ bulk heterojunction. *Organic Electronics*, 11, 1991–1998.